EMICAL
BRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-BRESLAU, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-TÜBINGEN, H. GOLDSCHMIDT-OSLO, V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-LEIPZIG, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HORSTMANN-HEIDELBERG, HUND-ROSTOCK, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-BERLIN, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-WIEN, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

1. BAND, HEFT 5

MIT 56 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1928

Inhalt.

Seite

Gerhard Hettner und *Franz Simon*, Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet. (Mit 9 Figuren im Text) 293

Hans Fromherz, Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. (Mit 8 Figuren im Text) 301

Hans Fromherz, Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilberhydrosolen durch adsorbierte Silber- und Bromionen. (Mit 5 Figuren im Text) 324

H. Fromherz und *G. Karagunis*, Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen. (Mit 3 Figuren im Text) 346

A. J. Leipunsky und *A. W. Sagulin*, Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff. (Mit 6 Figuren im Text) 362

A. J. Leipunsky, Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin. (Mit 3 Figuren im Text) 369

A. Eucken, Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen. (Mit 2 Figuren im Text) 375

E. Grüneisen, Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Bemerkungen zu einer unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung von A. Eucken 379

M. Polanyi und *G. Schay*, Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III“ 384

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet.

Von

Gerhard Hettner und Franz Simon.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 28.)

Es wird eine Apparatur für optische Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen beschrieben und mit ihr das ultrarote Spektrum von Ammoniumsalzen zwischen 2 und 8 μ aufgenommen. Ein Einfluss der Umlagerung des Ammoniumradikals bei $-30°$ bis $-40°$ auf seine Kernschwingungsbanden wird am Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat festgestellt.

Durch eine Reihe von Untersuchungen[1]) war festgestellt worden, dass die Ammoniumsalze zwischen $-30°$ und $-40°$ C in einen anderen Zustand übergehen, der höchstwahrscheinlich durch eine innere Umlagerung des Ammoniumradikals bedingt ist; es lag nun nahe zu sehen, wie sich diese Erscheinung, die bisher nur durch thermische Messungen nachgewiesen war, im ultraroten Spektrum bemerkbar macht. Dabei interessierten im besonderen diejenigen Banden, die den inneren Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals entsprechen. Sie liegen nach Messungen von Reinkober[2]) in der Nähe von 3·2 μ, 5·8 μ und 7 μ.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur sollte folgenden Anforderungen genügen:

1. Jede Temperatur zwischen Zimmertemperatur und flüssiger Luft sollte leicht einstellbar und messbar sein.

2. Man soll sie zur Aufnahme des Absorptionsspektrums direkt in den Strahlengang einer der üblichen Ultrarotapparaturen einschalten können, möglichst ohne längere Justierungen vornehmen zu müssen.

Wir haben dies auf folgende Weise erreicht. Die zu durchleuchtende Substanz ist im Innern eines Rohres normal zur Achse angebracht. In der Mitte des Rohres, das durch eine Wattebelegung thermisch von der Umgebung isoliert ist, wird dauernd vorgekühltes Gas zugeführt, das durch die beiden Rohröffnungen in die Atmosphäre

[1]) F. Simon, Ann. Phys. **68**, 263. 1922. F. Simon und Cl. v. Simson, Naturwiss. **14**, 880. 1926. F. Simon, Cl. v. Simson und M. Ruhemann, Z. physikal. Chem. **129**, 339. 1927. [2]) O. Reinkober, Z. Physik **3**, 1, 318. 1910. **5**, 192. 1921.

entweicht. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mindestens so hoch gewählt, dass von aussen keine Feuchtigkeit ins Innere des Rohres gelangen kann. Auf diese Weise kommt man um die Benutzung von Fenstern herum, wobei die Materialfrage und der Schutz vor Beschlagen Schwierigkeiten bereiten würde. Die Temperatur wird durch Regulieren der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlgases eingestellt und durch ein im Innern des Rohres angebrachtes Platinwiderstandsthermometer gemessen.

Da die Apparatur auch für viele andere Zwecke geeignet sein dürfte, wollen wir sie hier noch näher beschreiben. Fig. 1 stellt einen

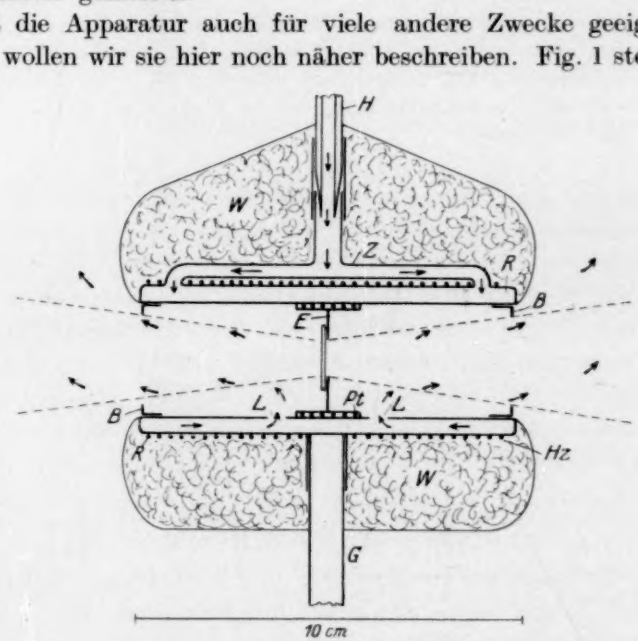


Fig. 1.

Schnitt längs der Rohrachse dar. Durch den Dewarheber H wird das Kühlgas mit Hilfe des Zuleitungs-T-Stückes Z dem doppelwandigen Rohre R an den äusseren Enden zugeführt, verlässt dieses dann bei den beiden Löchern L und entweicht durch die Rohröffnungen ins Freie. In der Mitte des Rohres befindet sich der auswechselbare Einsatz E, in dessen Mitte eine Schicht der zu durchleuchtenden Substanz angebracht ist und der an seinem ringförmigen Äusseren das Platinwiderstandsthermometer Pt trägt. In die Rohrenden können die beiden Blenden B eingeschoben werden, die so bemessen sind, dass sie bei möglichster Verkleinerung der Rohröffnungen die Strahlung gerade

hindurchlassen. Der ganze Apparat ist an einem Glasrohr G befestigt und durch die Watteumhüllung W thermisch isoliert. Schliesslich ist noch eine Heizwicklung Hz vorgesehen, deren Verwendung später beschrieben wird.

Fig. 2 zeigt ein Schema der ganzen Anordnung. Das Kühlgas (wir nahmen meist Wasserstoff) wird einer Bombe entnommen und geht dann durch ein Regulierventil V, einen Strömungsmesser St, ein Trockenrohr T zur Kühlschlange K, die in ein mit dem Kühlmittel gefülltes Dewargefäss taucht. Von dort strömt das gekühlte Gas durch den Dewarheber H zu der im Querschnitt angedeuteten Apparatur A.

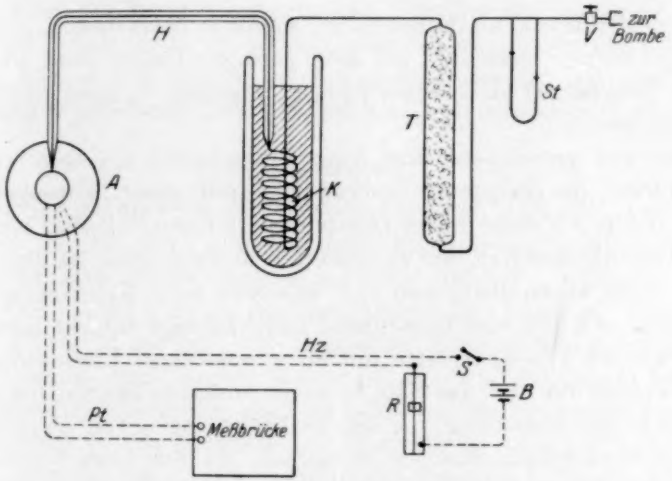


Fig. 2.

Von dieser führen die Drähte des Widerstandsthermometers zur Messbrücke, die des Heizkreises Hz nach Passierung eines Regulierwiderstandes R und eines Schalters S zur Stromquelle B.

Der Gang eines Versuches ist nun folgendermassen: Eine Schicht der zu untersuchenden Substanz wird an dem Einsatz E befestigt und in das Innere des Rohres geschoben, dann werden die Blenden eingesetzt und die Zentrierung geprüft. Jetzt wird durch Öffnen des Ventils V das gekühlte Gas in den Apparat gelassen, wobei die Temperatur am Widerstandsthermometer kontrolliert wird. Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Regulierung von V, wobei die Strömungsgeschwindigkeit am Strömungsmesser abgelesen wird. Infolge der sehr kleinen Kapazität des Apparates und seiner guten

thermischen Isolation kühlt er sich sehr schnell ab, eine Temperatur von —100° z. B. kann bei Benutzung von flüssiger Luft als Kühlung für das Gas in etwa 5 Minuten erreicht werden. Der Übergang von tieferen zu höheren Temperaturen dauert erheblich länger, da man, um Beschlagen des Rohres zu vermeiden, nicht unter eine gewisse Strömungsgeschwindigkeit heruntergehen kann. Für diesen Zweck ist daher die Heizwicklung angebracht, die ausserdem noch zur Feinregulierung der Temperatur diente. Auf diese Weise lässt sich der gesamte Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis etwa —160° schnell durchlaufen und jede beliebige Zwischentemperatur auf 1° genau einstellen.

Der Verbrauch an Kühlgas ist ziemlich beträchtlich, ungefähr 1 m^3 pro Stunde, was aber bei dem geringen Preise nicht viel ausmacht. Der Bedarf an flüssiger Luft ist ungefähr $^3/_4$ Liter pro Stunde Versuchsdauer.

Das von uns untersuchte Ammoniumchlorid schlugen wir, wie Reinkober, in geeigneter Schichtdicke auf einer Flussspatplatte nieder, indem wir diese in den Dampf der erhitzten Substanz brachten. Beim Ammoniumsulfat, das wir ebenfalls untersuchten, ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil sich das Salz beim Erhitzen zersetzt. Doch liess sich hier eine hinreichend gleichmässige Schicht herstellen, indem wir die Flussspatplatte mit einer wässerigen Lösung der Substanz bepinselten und das Salz langsam auskristallisieren liessen.

Die übrige Apparatur, die den im kurzwelligen Teil des Ultrarots üblichen Spektralanordnungen entsprach, sei nur kurz beschrieben.

Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner, der mit Akkumulatorenstrom betrieben wurde. Durch einen Hohlspiegel wurde ein reelles Bild des Nernststiftes in der Mitte des Absorptionsrohres erzeugt und dieses Bild durch einen zweiten Hohlspiegel auf dem ersten Spalt des Spektrometers abgebildet. Dieses war ein Spiegelspektrometer mit Wadswortheinrichtung und einem 60°-Flussspatprisma. Die Breite beider Spalte betrug 0·3 mm. Die aus dem Spektrometer austretende Strahlung wurde durch einen weiteren Hohlspiegel auf das Thermoelement eines Mikroradiometers konzentriert.

Die Messungen.

Wir arbeiteten nach zwei verschiedenen Verfahren. Bei dem einen (Isothermenmethode) wurde die Temperatur der absorbierenden Schicht durch Regulierung des Gasstromes und der elektrischen Hei-

zung möglichst konstant gehalten und die durchgelassene Strahlung für verschiedene Wellenlängen gemessen. Sodann wurde nach Entfernung der absorbierenden Schicht die einfallende Strahlung in demselben Spektralbereich gemessen. Dies geschah jedoch nur bei Zimmertemperatur, da die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens der Flussspatplatten von der Temperatur nur einen kleinen für uns unwesentlichen Fehler hervorrufen konnte. Auf diese Weise ergaben sich diejenigen Stellen im Spektrum, an denen die stärksten Unterschiede für verschiedene Temperaturen auftreten.

Für diese Wellenlängen wurde dann die durchgelassene Strahlung als Funktion der Temperatur gemessen (Isochromatenmethode), indem bei fester Spektrometereinstellung, aber langsam sinkender oder steigender Temperatur Ausschläge beobachtet wurden. Die einfallende Strahlung wurde auch hier nur bei Zimmertemperatur bestimmt.

Ergebnisse.

Für NH_4Cl ergaben unsere Beobachtungen nach der Isothermenmethode, die sich von 2 μ bis 8 μ erstreckten, einen deutlichen Einfluss der Temperatur auf die Banden bei 7·1 μ und 5·6 μ, während wir bei der Bande bei 3·1 μ keine Änderung feststellen konnten. Die Bande bei 7·1 μ (Fig. 3) war bei $-50°$ gegenüber Zimmertemperatur schärfer und ein wenig nach langen Wellen verschoben, die Bande bei 5·6 μ (Fig. 4) ebenfalls schärfer, aber nach kurzen Wellen verschoben. Das erstere steht in einem gewissen Gegensatz zu einem Ergebnis von Reinkober, der bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Verschiebung der 7·1 μ-Bande nach kürzeren Wellen fand. Doch wurde unser Ergebnis durch unsere Isochromatenbeobachtungen bestätigt. Vielleicht erklärt sich der Widerspruch durch die verschiedene Spaltbreite, die bei dieser stark unsymmetrischen Bande von erheblichem Einfluss auf die Lage des scheinbaren Minimums sein kann. Ein Spalt bedeckte bei uns in dieser Spektralgegend etwa 0·035 μ, bei Reinkober etwa das doppelte Intervall.

Die Isochromatenbeobachtungen zeigten nun sofort, dass sich die Durchlässigkeit der NH_4Cl-Schicht nicht gleichmässig mit der Temperatur ändert. Vielmehr ergab sich ein Verlauf, wie er aus den Fig. 5 bis 7 zu ersehen ist. Die Durchlässigkeit ändert sich also mit sinkender Temperatur zunächst wenig oder gar nicht. Dann setzt bei $-29°$ bis $-30°$ plötzlich ein steiler Anstieg oder Abfall ein, der allmählich flacher wird, bis die Kurve schliesslich wieder annähernd horizontal verläuft.

Die Fig. 5 und 6 beziehen sich auf die 7·1 μ-Bande; Fig. 6 zeigt den Verlauf für 7·09 μ, wo bei tiefer Temperatur das Minimum der Durchlässigkeit liegt. Hier findet mit sinkender Temperatur eine Abnahme der Durchlässigkeit statt, während bei 6·98 μ (Fig. 5), an der kurz-

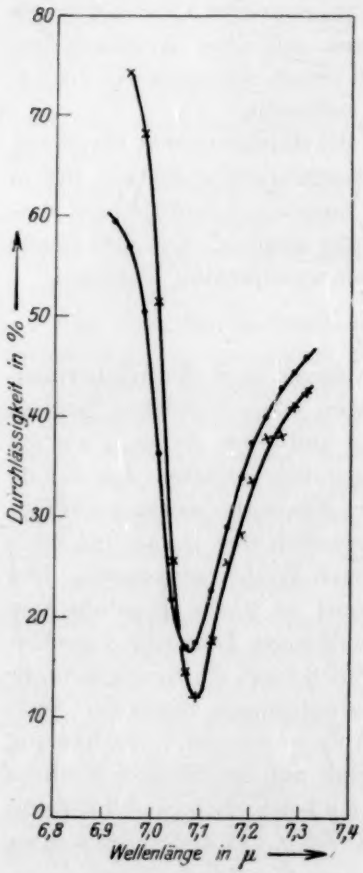


Fig. 3. NH_4Cl. Bande bei 7·1 μ. Isothermen bei $+10°$ (●●●) und bei $-50°$ (×××)

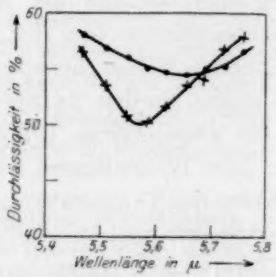


Fig. 4. NH_4Cl. Bande bei 5,6 μ. Isotherme bei $-15°$ (●●●) und bei $-56°$ (×××).

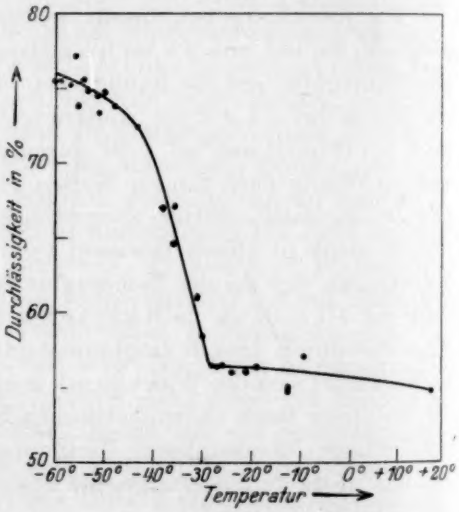


Fig. 5. NH_4Cl. Isochromate bei 6·98 μ.

welligen Seite der Bande, eine Zunahme stattfindet. Dem entspricht der Verlauf der Isothermen (Fig. 3), die sich zwischen diesen beiden Stellen überschneiden. Diese beiden Isochromaten gehen nur bis $-60°$. Wir haben die Versuche aber bis $-160°$ fortgesetzt mit dem Ergebnis,

dass bis dahin keine wesentliche Änderung mehr stattfindet. Wir konnten diese Messungen nur deshalb nicht in die Figuren eintragen, weil sie mit einer anderen Schicht gemacht werden mussten. Für die Bande bei 5·6 μ, bei der die Änderungen geringer sind, haben wir nur eine Isochromate (Fig. 7) aufgenommen, und zwar bei der Wellenlänge 5·55 μ, der bei tiefer Temperatur das Minimum sehr nahe liegt. Auch hier ergab sich dieselbe Art der Temperaturabhängigkeit.

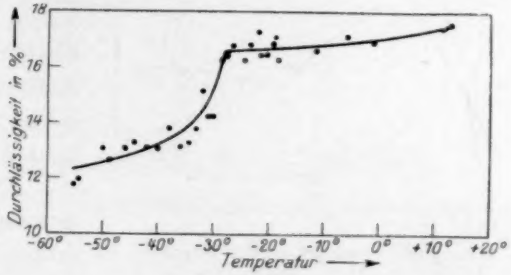


Fig. 6. NH_4Cl. Isochromate bei 7·09 μ.

Auch Reinkober hat Isochromaten an NH_4Cl aufgenommen, und zwar bei den Wellenlängen 3·2 μ und 7·06 μ in Reflexion. Sie zeigen keinen Knick beim Umlagerungspunkt. In der Tat verändert sich nach unseren Messungen die 3·2 μ-Bande beim Umlagerungspunkt nicht merklich, und bei der Wellenlänge 7·06 μ liegt gerade der Schnittpunkt der beiden Isothermen über und unter dem Umwandlungspunkt.

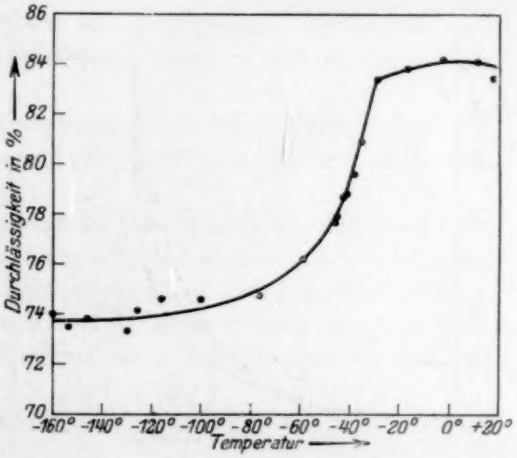


Fig. 7. NH_4Cl. Isochromate bei 5·55 μ.

Wir haben ferner einige Versuche mit anderen Ammoniumsalzen gemacht. Eine mit $(NH_4)_2SO_4$ bei 7·15 μ aufgenommene Isochromate ist in Fig. 8 gezeichnet. Sie besitzt einen Knick bei etwa $-40°$ bis $-50°$. Messungen der wahren spezifischen Wärme liegen hier bisher nicht vor.

Die Absorptionsbanden sind bei den meisten NH_4-Salzen nicht so scharf und intensiv wie beim Chlorid. Dementsprechend scheint auch die Veränderung dieser Banden im Umwandlungsgebiet geringer zu sein.

Die Messungen zeigen also, dass sich das Kernschwingungsspektrum des NH_4-Radikals in dem Umlagerungsgebiet verändert. Die Verände-

rung scheint nur in einer geringen Vergrösserung oder Verkleinerung der Eigenfrequenzen und einer Verringerung der Linienbreite zu bestehen.

Bei einer Umlagerung wäre ein Auftreten oder Verschwinden von Linien möglich oder sogar zu erwarten, wenn die Umlagerung mit einer Änderung der Symmetrieverhältnisse verbunden ist. Unsere Beobachtungen ergaben hierfür keinen Anhaltspunkt. Um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, sind aber noch weitere Messungen nötig.

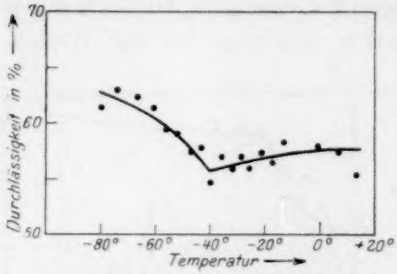


Fig. 8. $(NH_4)_2SO_4$. Isochromate bei 7·15 μ.

Es muss grössere Dispersion angewandt und auch diejenigen Spektralgebiete untersucht werden, in denen bei Zimmertemperatur keine Absorptionsbanden vorhanden sind. Solche Messungen sind im Gange.

Dass die von uns gefundene Temperaturabhängigkeit der Kernschwingungen durch denselben Vorgang bedingt ist wie das anomale Verhalten der spezifischen Wärme, geht unzweifelhaft aus der Fig. 9 hervor. In dieser ist auf Grund der Messungen von SIMON der von der Umlagerung herrührende Teil des Energieinhalts von NH_4Cl in cal/Mol als Funktion der Temperatur eingetragen. Ausserdem enthält die Figur die Isochromaten bei 6·98 μ und bei 5·55 μ, so in der Richtung der Ordinatenachse verschoben und in solchen Ordinatenmassstäben, dass sie bei tiefen Temperaturen und beim Umlagerungspunkt mit der Kurve des Energieinhalts übereinstimmen. Man sieht, dass die Kurven so fast völlig zur Deckung gebracht werden können.

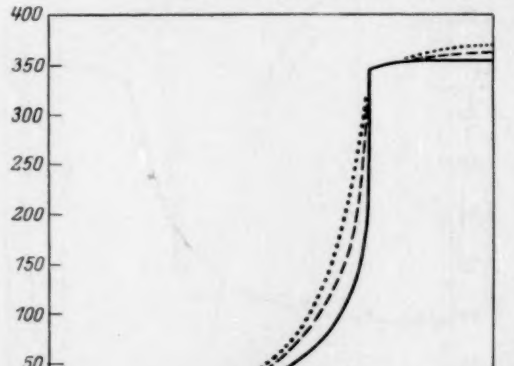


Fig. 9. NH_4Cl. Energieinhalt in cal/Mol (——) und Isochromaten bei 6·98 μ (– – –) und bei 5·55 μ (●●●●).

Berlin, Physikal. u. Physikal.-chem. Inst. d. Universität.
Oktober 1928.

Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet[1]).

Von

Hans Fromherz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

I. Einleitung.

Einen der Wege, um in das Problem der Atombindungen einen Einblick zu gewinnen, vermittelt die Beobachtung der optischen Eigenschaften von Verbindungen.

Durch systematische Studien der Molekularrefraktion, hauptsächlich anorganischer Verbindungen in verschiedenen Aggregatzuständen, konnten FAJANS und seine Mitarbeiter[2]) nach verschiedenen Richtungen qualitative Schlüsse ziehen über die Änderungen der Elektronensysteme von Ionen und Molekeln bei ihrem Zusammentreten zu komplizierteren Systemen.

Für die Änderung der Ionenrefraktion in Kristallgittern konnten für die Alkalihalogenide auch einfache quantitative Gesetzmässigkeiten aufgestellt werden[3]).

Auf dem Gebiete der Absorption sind neuerdings viele wertvolle Resultate erzielt worden, insbesondere durch die Arbeiten von FRANCK, v. HALBAN, HANTZSCH, LEY, POHL, SCHEIBE[4]). Trotzdem sind die Verhältnisse, selbst in qualitativer Hinsicht, noch weitgehend ungeklärt: So wird die Absorption des Jodions bei seiner Bindung an das Natriumion im kristallisierten *NaJ* nach kürzeren Wellen, dagegen im *AgJ* nach längeren Wellen verschoben[5]). Um zur Klärung der hier

[1]) HANS FROMHERZ, Diss., I. Teil, eingereicht im Juli 1927 an der Universität München. [2]) Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung: K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928. [3]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem., COHEN-Festband, S. 724. 1927. [4]) Vgl. z. B. J. FRANCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 445. 1928. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Chem. **132**, 401, 433. 1928. A. HANTZSCH, Z. physikal. Chem. **134**, 406. 1928. H. LEY und W. FISCHER, Z. anorgan. Chem. **82**, 329. 1928. R. W. POHL, Naturwiss. **16**, 477. 1928. G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1321, 2617. 1926. Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [5]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1923. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1096. 1926. Siehe auch F. EPHRAIM und B. BLOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 65. 1928.

waltenden Gesetzmässigkeiten zu gelangen, sollen der Erweiterung des vorliegenden experimentellen Materials ähnliche Gesichtspunkte zugrunde gelegt werden, wie sie sich bei der Untersuchung der Refraktion bewährt haben. Zum Zwecke dahingehender Untersuchungen ist eine Apparatur aufgestellt worden, die in dieser Mitteilung näher beschrieben wird; in den beiden folgenden Arbeiten werden damit ausgeführte Messungen über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Silberhalogeniden durch adsorbierte Ionen mitgeteilt.

II. Vorbemerkungen.

Quantitative Absorptionsmessungen fussen bekanntlich im wesentlichen auf dem LAMBERTschen Gesetz für homogene Stoffe: $\frac{J}{J_0} = 10^{-\alpha d}$, bzw. auf dem BEER-LAMBERTschen Gesetz für Lösungen: $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$.

In diesen Formeln bedeutet d die Dicke einer planparallelen senkrecht durchstrahlten Schicht in Zentimeter, J_0 die Intensität des eintretenden, J die Intensität des austretenden Lichtes, c die Konzentration in Mol/Liter, $\lg \frac{J_0}{J}$ die Extinktion und k den molaren Extinktionskoeffizienten, α den Absorptionskoeffizienten[1]); die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge charakterisiert das Absorptionsspektrum.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{J}{J_0}$ dienen für das sichtbare und ultraviolette Gebiet hauptsächlich photoelektrische und photographische Methoden. Der Genauigkeit der Extinktionsbestimmung ziehen in erster Linie die Eigenschaften der photographischen Platte bzw. der Photozelle eine Grenze. Im günstigsten Falle gibt die photographische Platte Intensitätsunterschiede von höchstens 3% wieder [meist jedoch nur 5%[2])], während für das menschliche Auge die Grenze 1% und für die Photozelle 0·1%[3]) ist. Für Präzisionsmessungen verwendet man also vorteilhafterweise eine photoelektrische Methode, wie

[1]) In der theoretischen Optik wird nicht α, sondern die Grösse $\varkappa = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi \cdot 0{\cdot}4343}$ (λ = Wellenlänge im Vakuum) als Absorptionskoeffizient definiert mit Rücksicht auf die übersichtliche Darstellung der Gesetze mittels des komplexen Brechungsindex $p = n - i\varkappa$. [2]) K. HNATECK, Z. wiss. Photogr. **16**, 323. 1916. [3]) H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. **100**, 208. 1922.

sie von v. HALBAN und SIEDENTOPF[1]) und von POHL[2]) ausgearbeitet wurde. Es ist bei der bisher erlangten Empfindlichkeit der Photozellen nur möglich, sehr intensive und isolierte Linien, also vor allem die hellsten Linien der Quecksilberbogenlampe zu verwenden, so dass man die Absorptionskurve nur an wenigen Stellen festlegen kann. Für schnelle Gewinnung einer an möglichst vielen Stellen zu messenden Absorptionskurve ist deshalb, trotz einer mindestens zehnmal geringeren Genauigkeit, eine photographische Methode vorzuziehen. Man kann dann auch kontinuierliche oder Vielliniенspektren verwenden, und hat auch nicht nötig, wie bei Messungen mit der Photozelle, durch einen oder mehrere Monochromatoren das Spektrum weitgehend aufzulösen; ausserdem erhält man mit einer einzigen Platte durch Variation der Schichtdicke und der Lichtschwächungsvorrichtung Werte der Extinktionskoeffizienten in beliebiger Dichte auf der Kurve.

Da für die bei uns in Frage kommenden Probleme eine möglichst gute Kenntnis der Form der Absorptionskurven bzw. deren Änderungen wichtig ist, kommt in erster Linie die Verwendung einer photographischen Methode in Betracht.

Wir benutzten mit kleinen Änderungen die Anordnung nach SCHEIBE[3]), ein Sektorphotometer mit HÜFNER-Rhombus; mit ihr sind ebenso wie mit dem im Prinzip ähnlichen, aber komplizierteren Sektorphotometer von HILGER[4]) und mit der ebenfalls komplizierteren Apparatur von JUDD LEWIS[5]) genaue Messungen (etwa 1% im Extinktionskoeffizienten) am bequemsten zu erhalten. Es erübrigt sich, auf diese und mannigfaltige andere photographische Methoden näher einzugehen, da H. LEY und F. VOLBERT kürzlich einen eingehenden Bericht hierüber veröffentlicht haben[6]).

SCHEIBE arbeitet mit dem Quarzspektrographen für Chemiker von Zeiss-Jena, zu dem eigens eine zum Apparat passende Optik für die beschriebene Methode von Zeiss angefertigt wurde. Die richtige Dimensionierung der Optik hat er durch Versuche festgestellt[7]).

Die Anordnung ist selbstverständlich an beliebige Spektrographen anzupassen. Zur Erzielung einer möglichst grossen Lichtstärke der Apparatur ist die Optik entsprechend zu konstruieren. Da die Be-

[1]) H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. **100**, 208. 1922. [2]) R. W. POHL, Naturwiss. **15**, 433. 1927. [3]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1330. 1924. [4]) HILGER, Physical Review **8**, 674. 1916. [5]) JUDD LEWIS, J. Chem. Soc. London **115**, 312. 1919. [6]) H. LEY und F. VOLBERT, Z. physikal. Chem. **130**, 308. 1927. [7]) Privatmitteilung von Herrn Prof. G. SCHEIBE.

dingungen für eine maximale Ausnutzung der verfügbaren Lichtenergie von vornherein nicht zu übersehen sind, ihre Kenntnis aber zur schnellen Berechnung der Optik für beliebige Spektrographen und unter anderen Verhältnissen wegen der mannigfaltigen Anwendbarkeit der Methode und wegen ihrer Vorzüge sehr wichtig ist, wurde von uns das optische System möglichst allgemein durchgerechnet und diskutiert.

Uns stand ein grosser Quarzspektrograph mit Cornuprisma von Schmidt & Haensch zur Verfügung; die mittlere Brennweite der Linsen beträgt 600 mm, ihr Durchmesser 58 mm; die Apertur ist ungefähr doppelt so gross, wie die des erwähnten Apparates von Zeiss.

III. Durchrechnung.

Wie die Fig. 1 zeigt, fällt das Licht von der Bogenlampe B (oder Funkenstrecke) auf die Kondensorlinse L, von deren Randstellen zwei parallele Strahlenbündel ausgeblendet werden. Zwecks optischer Mittelung des inhomogenen Bogenlichtes ist zwischen B und L eine Mattscheibe M angebracht. Von den so verzweigten Lichtbündeln dringt

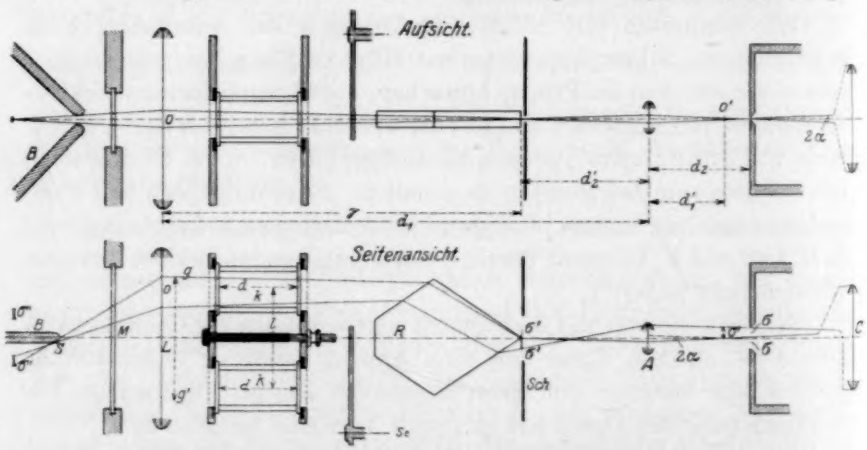


Fig. 1. Strahlengang in der Absorptionsapparatur.

das eine durch die Küvette mit der zu untersuchenden absorbierenden Lösung (k oben), das andere durch eine Küvette mit Lösungsmittel (k unten), (um dadurch die Absorption des Lösungsmittels und die Reflexion an den Verschlussplatten zu eliminieren) und durch eine Vorrichtung, mit der man das Licht messbar schwächen kann (rotierender Sektor Se mit verstellbarer Öffnung). Beide Lichtbündel

werden dann durch den Quarzrhombus R unmittelbar aneinander gebracht und mittels eines Quarzfluoritachromaten A so auf den Spalt des Spektrographen geleitet, dass die Kante des Rhombus scharf auf die Mitte des Spaltes abgebildet wird. Diese Kante wirkt sich somit auf dem Spaltbild als feiner Trennungsstrich für die beiden Lichtbündel aus. Das durch den Spalt dringende Licht wird im Spektrographen in bekannter Weise durch die Kollimatorlinse C gesammelt, parallel gemacht, durch das Prisma aufgelöst, und es wird mit einer zweiten Linse auf der photographischen Platte ein Spektrum entworfen. Das Spektrum ist von einer feinen Trennungslinie, dem Bild der Rhombuskante, in die beiden Anteile des Doppelstrahles geteilt (siehe Reproduktion, Fig. 6). Durch geeignete Zentrierung stimmt man die Einzelstrahlen so aufeinander ab, dass ihre Intensitäten J_0 gleich sind; sie müssen also, ohne die absorbiereend Substanz bzw. die Lichtschwächungsvorrichtung passiert zu haben, die gleiche Schwärzung auf der Platte hervorrufen.

Wird durch den rotierenden Sektor die Intensität des einen Lichtbündels im Verhältnis $J:J_0$, die des anderen durch die absorbierende Lösung geschwächt, so zeigt die nun bei irgendeiner Wellenlänge erhaltene Gleichheit der Schwärzungen (vgl. z. B. Fig. 6) auch Gleichheit der Extinktionen an. Der Extinktionskoeffizient wird dann $k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{cd}$ für diese Wellenlänge.

Massgebend für die Erzielung einer möglichst grossen Lichtstärke der Apparatur ist in erster Linie die vollkommene Ausnutzung des eingestrahlten Lichtes durch die gesamte Öffnung der Kollimatorlinse C, ausserdem kurze Luft- und Quarzwege; weiterhin ist wegen der hohen Kosten auf möglichst kleine Ausführung der nötigen Quarzoptik zu sehen.

Vorgegeben sind bei unseren Apparatenteilen folgende Grössen:

1. Der Linsendurchmesser von C ist $m = 58$ mm, ihre mittlere Brennweite, also auch ihr Abstand vom Spalt $f = 600$ mm;

$$\frac{m}{f} = \frac{58}{600} = a = 2 \operatorname{tg} \alpha$$

(α = Apertur des Spektrographen).

2. Der Abstand der Mittellinien der Küvettenringe ist $l = 40$ mm. Durch eine solche Wahl des Abstandes ist es möglich, die Mikrometer-

balygefässe von Zeiss, die man nur bis auf einen Abstand der Mittellinien von 35 mm nahebringen kann, zu verwenden.

3. Bei vorläufiger Verwendung von Küvettenringen bis zu 50 mm Länge beträgt der Abstand γ von der Kondensorlinie L bis zur Rhombuskante mindestens 160 mm (der Rhombus hat eine Länge von 65 mm, siehe dessen Berechnung).

4. Durch Versuche wurde festgestellt, dass eine Gesamtspaltlänge $2\sigma = 2$ mm noch bequem den Vergleich der dann je 1 mm breiten untereinander liegenden Spektren erlaubt.

5. Für die Spaltbreite erwies sich $^3/_{100}$ mm als geeignet.

6. Um ein Verschmutzen der Linse L bzw. der Mattscheibe M und Erwärmung derselben zu vermeiden, darf man den Lichtbogen bzw. den Funken höchstens auf 3 bis 4 cm an letztere heranbringen.

Um unter diesen Voraussetzungen die Optik zu berechnen, betrachtet man am besten den reziproken Strahlengang, d. h. man stellt sich das im Apparat entworfene Spektrum als Lichtquelle vor und verfolgt nun den ganzen Strahlengang rückwärts, also den Verlauf des Lichtbündels, das durch die gesamte Öffnung der Kollimatorlinse C und durch den Spalt 2σ tritt und das durch diese „Aperturblenden" begrenzt wird. Die Grösse aller optischen Teile muss mindestens so bemessen sein, dass das betrachtete Lichtbündel durch sie ungehindert treten kann, sonst wirken sie als Blenden, also lichtschwächend.

1. Achromatlinse.

Aus der Fig. 1 kann man ersehen, dass sich für den Durchmesser des Achromaten ergibt: $o = a d_2 + 2\sigma$.

Für die Abbildung von Gegenständen durch eine Linse gelten die Gesetze der geometrischen Optik.

$$\text{I. } \frac{1}{a} + \frac{1}{a_1} = \frac{1}{f}, \quad \text{II. } \frac{g}{b} = \frac{a}{a_1}$$

(a = Gegenstandsweite, a_1 = Bildweite, f = Brennweite, g = Grösse des Gegenstandes, b = Grösse seines Bildes). Daraus folgt für das Bild σ' des Spaltes σ an der Rhombuskante: $\sigma' = \frac{d_2'}{d_2}\sigma$ (d_2 = Gegenstandsweite, d_2' = Bildweite des Spaltes von der Achromatlinse). Die Strahlen, welche nach Passieren des Rhombus die Öffnung O in L durchsetzen, müssen auch deren Bild O' (Eintrittspupille) ausfüllen. Da

$$O' = a\,(d_2 - d_1') + \sigma$$

(Fig. 1) und nach II.:

$$O = \frac{d_1}{d_1'} \times O' = a\,(d_2 - d_1')\,\frac{d_1}{d_1'} + \sigma\,\frac{d_1}{d_1'}$$

ist, wird durch Umformung[1]) nach I.:

$$O = a\,(d_1 - d_2')\,\frac{d_2}{d_2'} + \sigma\,\frac{(d_1 - f)}{f} = a\,\gamma\,\frac{d_2}{d_2'} + \frac{\sigma\,\gamma}{f} + \sigma\,\frac{d_2'}{d_2};$$

setzt man $\frac{d_2}{d_2'} = \beta$, so erhält man:

$$O = a\,\gamma\,\beta + \frac{\sigma}{\beta} + \frac{\sigma\,\gamma}{f}.$$

a, γ, σ sind fest gegeben; β, f sind unabhängige Variabeln. Die Variabeln sind nun so zu wählen, dass die Öffnung O, also der Durchmesser eines Teilstrahles, möglichst klein wird, damit auch der Durchmesser der Linse L und der Küvetten möglichst klein gewählt werden

---

[1]) In diesen Formeln bedeutet $a = \frac{58}{600}$ (S. 305); d_1 = Abstand der Öffnung O in L von der Achromatlinse; d_1' = Abstand ihres Bildes; $\gamma = d_1 - d_2'$ = Abstand von der Kondensorlinse L bis zur Rhombuskante (S. 306 und Fig. 1); f = Brennweite der Achromatlinse. Dass statt des durch den zwischengeschalteten Rhombus gebrochenen Lichtweges die direkte Entfernung d_1 bzw. γ in die Formel eingesetzt werden darf, wird bei der Berechnung des Rhombus gezeigt. Die Umformung kann in folgender Weise ausgeführt werden:

$$a\,(d_2 - d_1')\,\frac{d_1}{d_1'} \equiv a\,d_1 d_2\left(\frac{1}{d_1'} - \frac{1}{d_2}\right) = a\,d_1 d_2\left(\frac{1}{d_2'} - \frac{1}{d_1}\right),$$

weil ja nach I.

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_1'} = \frac{1}{f} = \frac{1}{d_2} + \frac{1}{d_2'} \quad \text{also} \quad \frac{1}{d_1'} - \frac{1}{d_2} = \frac{1}{d_2'} - \frac{1}{d_1}$$

ist; nun ist aber

$$a\,d_1 d_2\left(\frac{1}{d_2'} - \frac{1}{d_1}\right) \equiv a\,(d_1 - d_2')\,\frac{d_2}{d_2'} = a\,\gamma\,\frac{d_2}{d_2'}.$$

Weiterhin folgt aus

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_1'} = \frac{1}{f}, \quad \text{dass} \quad \frac{d_1}{d_1'} = d_1\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{d_1}\right) = \frac{d_1 - f}{f}$$

und in gleicher Weise

$$\frac{d_2'}{d_2} = \frac{d_2' - f}{f}$$

ist; also wird

$$\frac{\sigma\,d_1}{d_1'} = \frac{\sigma\,(d_1 - f)}{f} \equiv \frac{\sigma\,(d_1 - d_2') + (d_2' - f)}{f} = \frac{\sigma\,\gamma}{f} + \frac{\sigma\,d_2'}{d_2}.$$

Damit ist die Formel für O bewiesen.

kann. Das wird einerseits dadurch erreicht, dass man f möglichst gross nimmt, andererseits dadurch, dass man O als Funktion von β zu einem Minimum macht, also:

$$\frac{\partial O}{\partial \beta} = 0, \text{ d. h. } a\gamma - \frac{\sigma}{\beta^2} = 0, \quad \text{also} \quad \beta = \frac{d_2}{d_2'} = \sqrt{\frac{\sigma}{a\gamma}}$$

und

$$O = 2\sqrt{\sigma a \gamma} + \frac{\sigma\gamma}{f}.$$

Für die Entfernung der Rhombuskante vom Spalt ergibt sich:

$$d_2 + d_2' = f\frac{(1+\beta)^2}{\beta}.$$

Die numerische Berechnung ergibt, wenn $\gamma = 160$ mm, $\sigma = 1$ mm und $a = \frac{58}{600}$ ist, für:

$$\beta = 0{\cdot}254; \; d_2 + d_2' = 6{\cdot}2f; \; \sigma' = 3{\cdot}9 \text{ mm}.$$

Öffnung des Achromaten:

$$o = a d_2 + 2\sigma = a(1+\beta)f + 2\sigma = 0{\cdot}121 f + 2 \text{ mm};$$

$$O = 7{\cdot}88 + \frac{160}{f} \text{ mm}.$$

Daraus ist zu ersehen, dass man, wenn man, um ein kleines O zu bekommen, f sehr gross macht, diesen von $f > 50$ mm an relativ kleinen Gewinn mit einer starken Vergrösserung des Luftweges $d_2 + d_2'$ und der Achromatlinse A erkauft. Da γ im allgemeinen $= 160$ mm oder mehr ist, wählt man billigerweise $d_2 + d_2'$ ebenfalls in dieser Grössenordnung, also 200 bis 300 mm, das entspricht einem f von etwa 40 bis 50 mm; o wird dann etwa 10 mm, O etwa 12 mm; ein gerade bei der Firma Zeiss auf Lager vorhandener dreiteiliger Kristallquarz-fluoritachromat von 10 mm Durchmesser und 47 mm Brennweite war demnach geeignet. Es ergibt sich damit also für:

I. $\gamma = 160$ mm	II. $\gamma = 600$ mm (bei sehr grossen Schichtdicken)
$\sigma = 1$ mm $\quad \sigma' = 3{\cdot}9$ mm $\beta = 0{\cdot}254$ $d_2 + d_2' = 291$ mm; $d_2 = 59$ mm, $d_2' = 232$ mm $o = 7{\cdot}6$ mm O: Höhe $= 11{\cdot}3$ mm; Breite $= 4{\cdot}0$ mm	$\sigma = 0{\cdot}6$ mm $\quad \sigma' = 5{\cdot}9$ mm $\beta = 0{\cdot}1015$ $d_2 + d_2' = 563$ mm; $d_2 = 52$ mm, $d_2' = 511$ mm $o = 6{\cdot}2$ mm O: Höhe $= 19{\cdot}5$ mm; Breite $= 6{\cdot}0$ mm

2. Rhombus.

Die Parallelseiten des Rhombus bewirken, analog einer in den Strahlengang eingeschalteten planparallelen Platte, eine Parallelverschiebung des Strahles ohne Richtungsänderung. Wie schon erwähnt, ist für unsere Zwecke ein Abstand der optischen Achsen der Teilstrahlenbündel von l = etwa 40 mm erforderlich. Der Brechungsindex von Quarz ist (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1923):

$$n = 1{\cdot}538 \text{ bei } 7950\,\text{Å}, \quad n = 1{\cdot}690 \text{ bei } 1850\,\text{Å}.$$

Die Rhombuswinkel (Fig. 2) müssen so bemessen sein, dass für alle in Betracht kommenden Wellenlängen der Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahles δ kleiner oder gleich dem halben Rhombuswinkel an der Kante ist, auf welcher der Spalt abgebildet wird (siehe Fig. 2); ist δ grösser, so wirkt der Rhombus als Blende. Die Bestimmung der Rhombuswinkel richtet sich also nach dem Brechungsindex der am stärksten gebrochenen ultravioletten Strahlen, welche Quarz noch durchlässt (1850 Å). Für die Lichtstrahlen gilt also die Bedingung (siehe Fig. 2):

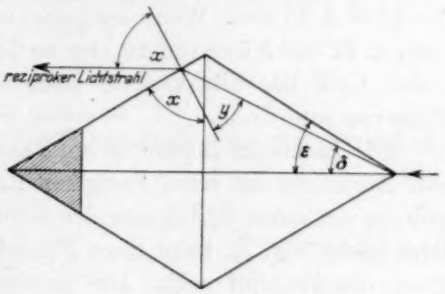


Fig. 2.

$$\delta = x - y \leqq \varepsilon = 90^\circ - x;$$

ausserdem $\dfrac{\sin x}{\sin y} = n$; x = Einfallswinkel, y = Brechungswinkel. Daraus

$$\sin x = n \sin y = n \sin (2x - 90^\circ) = -n \cos 2x = n (2 \sin^2 x - 1)$$

oder

$$2n \sin^2 x - \sin x - n = 0, \quad \text{also} \quad \sin x = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8n^2}}{4n}.$$

Für $n = 1{\cdot}538$ ergibt sich $x = 62{\cdot}5^\circ$, $y = 35^\circ$. Für $n = 1{\cdot}690$ ergibt sich $x = 60{\cdot}5^\circ$, $y = 31^\circ$.

Um mit Rücksicht auf nicht horizontal einfallende Strahlen (siehe unten) noch einen Spielraum zu haben, wurde $x = 59^\circ$ gewählt; also $y = 28^\circ$, $\varepsilon = 31^\circ$. Im Abstand von 4 bis 5 cm von der Rhombuskante, also etwa 270 mm von der Achromatlinse entfernt, ist für I. (S. 308) der Querschnitt eines Teilstrahles: Höhe = 6 mm, Breite = 1·1 mm. Die Überlegungen und die Formeln, die zu diesen Werten führen, sind

analog den im vorigen Abschnitt zur Berechnung von O verwendeten [man betrachtet wieder das von A erzeugte Bild (Eintrittspupille)]. Man kann die Werte auch aus Fig. 2 ablesen. Wenn die optischen Achsen der Teilstrahlen 40 mm Abstand haben sollen, muss der Rhombus also eine Höhe h von mindestens $40 + 2 \cdot {}^6/_2$ mm $= 46$ mm haben. Es wurde daher eine Höhe von 48 mm gewählt. Da $\frac{h}{p} = \operatorname{tg} \varepsilon$ ist, wird die Länge des Rhombus $p = 80$ mm. Unter dieser Voraussetzung ist dann der Abstand der optischen Achsen für $\lambda = 1850$ Å 40 mm, für $\lambda = 7950$ Å 36 mm. Wenn man also einseitig abblendet, dadurch dass man z. B. die Küvetten zu eng aneinander bringt, schwächt man in erster Linie das ultraviolette Ende des Spektrums, im umgekehrten Falle das rote Ende.

Die Dicke des Rhombus muss grösser als 1·1 mm sein und wurde mit Rücksicht auf seine Festigkeit zu 7 mm festgesetzt. Da die Umgebung der einen Spitzkante des Rhombus gar nicht im Strahlengang liegt (siehe Fig. 1), kann diese Rhombusseite 15 mm tief zur Verbilligung abgestumpft sein. Die Gesamtlänge des Rhombus ist dann nur 65 mm.

Es bleibt noch die Frage, inwieweit der nach den Elementargesetzen der geometrischen Optik berechnete Strahlengang, vor allem die Abbildungen mit der Achromatlinse, durch die Zwischenschaltung

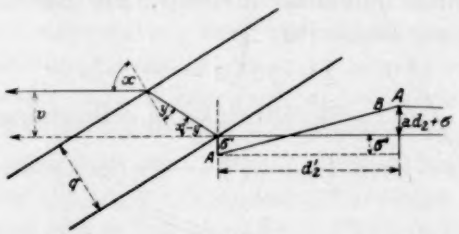


Fig. 3.

des Rhombus verändert wird. Der Rhombus verschiebt die Einzelstrahlen zwar nur parallel, die Verschiebung ist aber vom Einfallswinkel der Strahlen auf den Rhombus abhängig. Aus der Fig. 3 ist leicht abzuleiten, dass für einen Horizontalstrahl die Verschiebung $v = q \frac{\sin(x - y)}{\cos y}$ ist. Bei der Änderung des Einfallswinkels x (im Bogenmass) um Δx wird die relative Änderung der Verschiebung $\frac{\Delta v}{v}$ (durch logarithmisches Differenzieren zu erhalten):

$$\frac{\Delta v}{v} = \operatorname{cotg}(x-y)\,[\Delta x - \Delta y] + \operatorname{tg} y\,\Delta y;$$

da $$\frac{\sin x}{\sin y} = n, \quad \text{also} \quad \Delta y = \frac{1}{n}\frac{\cos x}{\cos y}\Delta x$$

ist, wird

$$\frac{\Delta v}{v} = \left[\operatorname{cotg}(x-y) + \frac{1}{n}\frac{\cos x}{\cos y}(\operatorname{tg} y - \operatorname{cotg}(x-y))\right]\Delta x.$$

Es wird dann für $n = 1{\cdot}538$ und $x = 62{\cdot}5°$, $y = 35°$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 1850$ Å und ebenso für $n = 1{\cdot}690$ und $x = 60{\cdot}5°$, $y = 31°$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 7950$ Å:

$$\frac{\Delta v}{v} = 1{\cdot}47\,\Delta x.$$

Für den am meisten gegen die Horizontale geneigten Strahl AB (Fig. 3) ist für I. (S. 308):

$$\Delta x = \Delta \operatorname{tg} x = \frac{\frac{a}{2}d_2 + \sigma + \sigma'}{d_2'} = \frac{3}{100},$$

im Mittel aber $\frac{2}{100}$; für $\frac{\Delta v}{v} = 1{\cdot}47\,\Delta x$ bedeutet das 3%, im Extremfall 5%. Wie leicht abzuleiten ist, variiert daher die Bildweite bei Zwischenschaltung des Rhombus ebenfalls in diesen Grenzen. Diese Verzerrungen kann man daher vernachlässigen. Man braucht sich also bei der Berechnung des Strahlenganges um die Brechung im Rhombus nicht zu kümmern (vgl. S. 307, Anmerkung).

3. Rotierender Sektor.

Der zur Lichtschwächung des einen Teilstrahles dienende rotierende Sektor ist unmittelbar hinter dem Rhombus eingeschaltet, wo das etwas divergierende Lichtbündel am schmalsten ist. Aus der numerischen Berechnung des Strahlenbündels (S. 308) geht hervor, dass der Sektorausschnitt eine Höhe von mindestens 10 mm haben muss. Es wurde uns ein rotierender Sektor mit messbar verstellbarer Öffnung (Firma Karl Leiss-Berlin) von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, der Sektorausschnitt hat eine Höhe von 19 mm. Im Hinblick auf die Versuche von A. G. Weber[1]) über die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes für photographische Platten wurde eine Tourenzahl von 1000 bis 1500 Umdrehungen pro Minute eingehalten.

[1]) A. G. Weber, Ann. Phys. 45, 801. 1914.

Die Sektoröffnungen wurden mit Rücksicht auf die Ausführungen bei der Fehlerdiskussion zwischen 1° bis 210° variiert. Daraus ergibt sich der der Messung zugängliche Bereich der Lichtschwächung des durch die absorbierende Substanz dringenden Strahles zu:

$$\frac{J_0}{J} = \frac{360}{1} \text{ bis } \frac{360}{210}; \quad \lg\frac{J_0}{J} = \varepsilon = 2{\cdot}556 \text{ bis } 0{\cdot}234;$$

$$\lg\lg\frac{J_0}{J} = \lg\varepsilon = 0.408 \text{ bis } 0{\cdot}369 - 1.$$

Wie aus der Formel des BEER-LAMBERTschen Gesetzes

$$\lg\lg\frac{J_0}{J} = \lg\varepsilon = \lg k + \lg c + \lg d$$

ersichtlich ist, muss man vor dem Beginn einer Messungsreihe durch Vorversuche die Konzentration c und die Schichtdicke d so auswählen, dass $\lg\varepsilon$ in das der Messung zugängliche Gebiet fällt.

4. Küvetten.

Um Fehler durch Reflexion und Absorption an den Deckblättchen bzw. im Lösungsmittel zu eliminieren, schaltet man, wie oben (S. 304) erwähnt, in einen Vergleichsstrahl eine Küvette mit Lösungsmittel. Die Reflexion an einer Grenzfläche berechnet sich zu (magnetische Permeabilität = 1): $\Re = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2}$; $\Re$ bedeutet den Bruchteil des reflektierten Lichtes, $\varkappa = \frac{kc\lambda}{4\pi \cdot 0{\cdot}4343}$ (S. 302). Da $\lg\frac{J_0}{J} = kcd$ bei den Absorptionsmessungen immer < 3, kc bei Schichtdicken von 0·1 bis 5 cm also $< 30\ \text{cm}^{-1}$ bleibt, die Wellenlänge λ aber $< 10^{-4}$ ist, so wird in unserem Falle $\varkappa$ von der Grössenordnung 10^{-3} bis 10^{-4}, $\varkappa^2$ ist also gegen $(n \pm 1)^2$ zu vernachlässigen; man darf also unter diesen Umständen $\Re = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ setzen.

Ganz exakt werden durch die obige Anordnung die durch die Reflexion an den Grenzflächen bedingten Fehler nicht eliminiert, da in die Formel für $\Re$ einerseits n (Quarz → Lösungsmittel), andererseits n (Quarz → Lösung) eingeht; bei stark absorbierenden Substanzen sind merkliche Differenzen der beiden Brechungsindices zu erwarten (theoretisch: $n^2 = \varepsilon + \varkappa^2$, ε = Dielektrizitätskonstante). Da jedoch, wie oben ausgeführt, nur so verdünnte Lösungen zur Messung kommen, dass $kc < 30\ \text{cm}^{-1}$ bleibt, ist der Fehler zu vernachlässigen. Bei Ver-

wendung kleiner Schichtdicken (1 μ) allerdings und bei Messungen mit homogenen Flüssigkeiten oder festen Körpern muss man die Reflexionsverluste durch Messungsreihen mit zwei verschiedenen Schichtdicken ermitteln.

Da nach I. und II. (S. 308) die breitesten Stellen der Doppelstrahlen an der Kondensorlinse $O = 11{\cdot}3$ bzw. $19{\cdot}5$ mm sind, wurde für den inneren Durchmesser der Küvettenringe 20 mm gewählt. Nach den Fehlerbetrachtungen (S. 321) muss die Länge von je zwei Küvettenringen nach SCHEIBE[1]) auf $1^0/_{00}$ übereinstimmen und bekannt sein. Sie werden verschlossen durch je zwei Kristallquarzplättchen (25:25 mm, senkrecht zur optischen Achse auf 10″ parallel geschliffen mit einer Dicke von 1·5 mm). Die Plättchen wurden jeweils auf die gerade verwendeten Küvettenringe aufgedrückt, es sind also im ganzen nur vier Stück nötig.

Da das durch die Küvetten dringende Lichtbündel etwas divergent ist (siehe Fig. 1), fragt es sich, inwieweit dann eine Schichtdicke definiert werden kann. Zur Klärung dieser Frage betrachtet man am besten wieder den reziproken Lichtweg. Jeder Punkt des Spaltes wird nach unserer Voraussetzung die Spitze des homogenen Lichtkegels, dessen Basis die Kollimatorlinse ist; durch die Öffnung (Apertur) dieses Lichtkegels wird die Helligkeit des betrachteten Spaltpunktes bestimmt. Der Kegel wird durch den Achromaten in einen Kegel transformiert, dessen Spitze und Öffnung das Bild des Spaltpunktes bzw. der Kollimatorlinse ist. Aus I. (S. 308) und den Formeln (S. 307) folgt für das Bild C' (siehe Fig. 4) der Kollimatorlinse C ein Radius

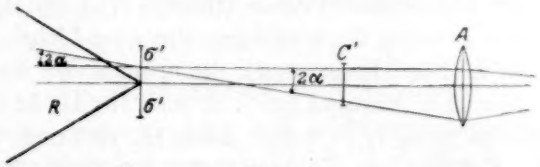


Fig. 4.

von 2·23 mm und ein Abstand von dem Bild des Spaltes von 181 mm. Für die Öffnung des Kegelbildes ergibt sich also tg $\alpha = \alpha$ (Bogenmass) $= \frac{2{\cdot}23}{181} = 0{\cdot}0123$. Einen homogenen Strahlenkegel mit derselben Öffnung bildet das Lichtbündel, das, von einem Punkt des Spaltbildes ausgehend, die Küvette durchsetzt, da es ja die Rückverlängerung des

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1330. 1924.

oben beschriebenen Lichtkegels darstellt (siehe Fig. 4). Die einen Bildpunkt des Spaltes beleuchtenden Strahlen des betrachteten Strahlenkegels durchsetzen also die Küvette nicht in ihrer Schichtdicke d, sondern in $D = \frac{d}{\cos x}$, wo x von $-\alpha$ bis $+\alpha$ variiert. Da $k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{c} \cdot \frac{1}{D}$ linear von $\frac{1}{D}$ abhängt, hat man den Mittelwert von $\frac{1}{D} = \frac{\bar{1}}{D}$ als Effektivwert der reziproken Schichtdicke zu bestimmen. Es wird

$$\frac{\bar{1}}{D} = \frac{\int_0^{\alpha} \frac{\cos x}{d} \cdot \sin x \cdot 2\pi \cdot dx}{\int_0^{\alpha} 2\pi \sin x \, dx} = \frac{1}{d} \frac{\sin^2 \alpha}{2(1 - \cos \alpha)} = \frac{1}{d}\left(1 - \frac{\alpha^2}{4}\right);$$

der letzte Ausdruck folgt aus dem vorherstehenden durch Reihenentwicklung. Für $\alpha = 0{\cdot}0123$ findet man, dass $\frac{\bar{1}}{D}$ von $\frac{1}{d}$ nur um $^1/_{20}{}^0/_{00}$ abweicht. Eine Korrektur der Schichtdicke ist also nicht nötig.

5. Kondensorlinse.

Für die Weiterverfolgung des reziproken Lichtstrahles vom Spaltbild $2\sigma'$ an der Rhombuskante hat man sich zu erinnern, dass die beiden Spalthälften durch den Rhombus gleichsam so verschoben werden, als ob ihre äusseren Begrenzungen $\frac{46}{2}$ mm $= 23$ mm von der Symmetrieachse des Gesamtsystems entfernt sind (S. 310). Für den Abstand gg' der äusseren Begrenzungen der zwei Lichtbündel an der Kondensorlinse L (Fig. 1) ergibt sich dann, nach den Formeln für O (S. 307) berechnet, ein Abstand für I. 50 mm, für II. 52 mm (die Öffnungen O sind ja nach I. 11·2 mm, nach II. 19·5 mm, siehe S. 308, die Abstände der optischen Achsen, also nur noch 38·9 mm bzw. 32·5 mm; die optischen Achsen der Lichtbündel konvergieren also etwas nach der Kondensorlinse zu). Die Kondensorlinse muss also einen Durchmesser von mindestens 55 mm haben; es wurde daher 60 mm festgesetzt.

Die Kondensorlinse erzeugt von den durch den Rhombus gleichsam verschobenen, vorher aneinander grenzenden Spaltbildhälften σ' zwei nun nicht mehr aneinander grenzende Bilder zu beiden Seiten der Symmetrieachse des Systems (Fig. 1) σ''. Wie aus der Fig. 1 zu

ersehen ist, durchdringen sich die beiden Lichtbündel auf der Symmetrieachse in der Nähe des Brennpunktes etwas innerhalb der Brennweite bei S (Konvergenzfläche); denn die Lichtbündel sind ja fast horizontal, konvergieren aber schwach gegen die optische Achse von L. In S befindet sich die Lichtquelle genau zentriert, und zwar muss sie die Schnittfläche (Konvergenzfläche) ganz ausfüllen, daher hat die Schnittfläche bei S möglichst klein zu sein, was durch einen möglichst kleinen Wert der Brennweite von L erreicht wird. Infolge der Grösse der Kondensorlinse und des notwendigen Abstandes der Mattscheibe von der Lichtquelle beträgt die untere Grenze für die Brennweite der Kondensorlinse 80 mm. Die Schnittfläche bei S hat dann

	Für I.	Für II.
Eine Höhe von	8 mm	4 mm
„ Breite „	2 „	1 „
„ Entfernung von der Linse	63 „	77 „

wie man am einfachsten graphisch durch Konstruktion der Bilder findet (analog Fig. 1).

Auf Grund der Aberration der Randstrahlen, unterstützt durch den Astigmatismus schiefer Büschel, kann man erreichen, dass die für I. etwas gross ausfallende Schnittfläche (8:2 mm) zu einer für die Beleuchtung günstigere Fläche von etwa 4:4 mm verzerrt wird, wenn man, um möglichst grosse Aberration zu bekommen, als Kondensorlinse eine plankonvexe Linse verwendet und dieselbe so aufstellt, dass ihre konvexe Seite der Lichtquelle zugekehrt ist. Mit Rücksicht darauf wurde gemäss der obigen Berechnung eine plankonvexe Kristallquarzlinse mit einer Brennweite von 80 mm und einem Durchmesser von 60 mm verwendet.

6. Mattscheibe und Lichtquelle.

Um kleine Schwankungen und Inhomogenitäten der Lichtquelle, besonders des Eisenbogens auszugleichen, wurde, wie erwähnt, eine Mattscheibe, und zwar eine einseitig mattierte Kristallquarzplatte 50:30 mm, in den Strahlengang zwischen Kondensorlinse und Lichtquelle eingeschaltet. Die mattierte Seite ist der Linse zugewandt, da die Lichtausbeute in diesem Falle grösser ist[1]). Durch Näherung der Mattscheibe an die Linse kann die Ausgleichung — allerdings auf Kosten der Lichtausbeute — verbessert werden[2]).

[1]) K. Schaum und W. Henss, Z. wiss. Photogr. **23**, 7. 1925. [2]) Im Gegensatz zu der Anordnung von Scheibe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1330. 1924),

Als Lichtquellen verwenden wir den besonders linienreichen Lichtbogen und den Funken zwischen Eisen, im äussersten Ultraviolett mit Vorteil den Funken zwischen Ferrowolframstücken (90% *W*, 10% *Fe*).

IV. Aufstellung der Apparatur.

Die Quarzoptik und die Küvetten fertigte nach unseren Angaben die Firma Carl Zeiss-Jena an. Mit ihr wurde die Apparatur vorläufig nach der Berechnung I. aufgestellt.

Der Eisenlichtbogen geht zwischen zwei, in eine mit der Hand regulierbaren Bogenlampe gesteckten, etwa 5 mm voneinander abstehenden Eisenstiften über; ihre Dicke ist 8 mm für den positiven und 6 mm für den negativen Stift. Die Stromstärke beträgt 5 Amp., die Netzspannung 220 Volt, bei 110 Volt funktioniert die Zündung schlecht.

Um die lästigen Metalldämpfe und das grelle Licht abzuhalten, wurde der Eisenbogen in einem mit berusstem Asbest ausgekleideten Holzkasten aufgestellt, wobei zwecks Wärmeisolation zwischen Asbest und Holz ein Luftraum freigelassen wurde. Ein über dem Lichtbogen an der Decke des Kastens angebrachtes Rohr führt zu einem Ventilator (Fig. 6). Als Fenster im Kasten dient die zwischen Kondensorlinse und Lichtquelle angebrachte Mattscheibe.

Es hat sich als notwendig erwiesen, zwecks geeigneter Wärmeableitung die Eisenstäbe 10 bis 14 cm lang, und zwar aus weichem Schmiedeeisen, anzufertigen, und den Bogen, im Gegensatz zu einer gewöhnlichen Bogenlampe, wagrecht brennen zu lassen. Nur dadurch konnten grobe Schwankungen des Lichtbogens vermieden werden. Eine ausreichende Fixierung des schwankenden Lichtbogens liess sich aber erst durch geeignete Regulierung des Luftzuges im Kasten erreichen, und zwar wurde der Luftstrom durch die Wahl der Ansatzstelle des Ventilatorrohres und mit einem über der Lampe angebrachten Asbestflügel so geleitet, dass der Bogen einen leichten Zug nach hinten aufwärts (von der Mattscheibe weg) bekam; dadurch liess sich auch ein Beschlagen der nahen Mattscheibe mit Eisenoxyden vermeiden.

---

wo die Mattscheibe im Brennpunkt der Kondensorlinse *K* als unmittelbare „Lichtquelle" dient, wird also bei uns zur Erzielung einer maximalen Lichtausbeute in die Konvergenzfläche *S* in der Nähe des Brennpunktes der Lichtbogen selbst gestellt (vgl. S. 315), während die Mattscheibe zwischen Kondensorlinse und Lichtbogen nur zur beliebig wählbaren Ausgleichung eingeschoben ist.

Die Küvetten sind in einem Halter zwischen Rhombus und Kondensorlinse auf einem Tischchen aufgestellt, der Halter besteht aus zwei Holzbrettchen mit Gummieinlagen, auf welchen die Quarzplättchen weich lagern und mit einer durch die Mitte der Holzbrettchen gesteckten Schraube mit Mutter leicht auf die Küvettenringe gedrückt werden (Fig. 5). Infolge seiner gross gewählten Dimensionen wirkt der Küvettenhalter gleichzeitig als Blende für das von der Mattscheibe allseitig zerstreute Licht. Ausserdem ist zur weiteren Abschirmung schädlichen Lichtes von dem Spektrographen vor die Rhombuskante ein Schirm aus schwarzem Papier (*Sch* in Fig. 2) angebracht, in welchem nur ein Schlitz für das schmale Lichtbündel des Doppelstrahles ausgeschnitten ist.

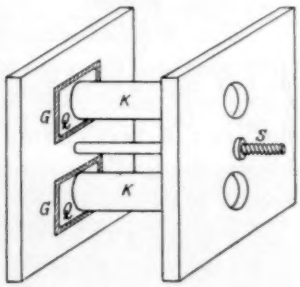


Fig. 5.

Zur Zentrierung der Optik und des Lichtbogens wurde bei der Aufstellung der Apparatur und vor jeder Messung der auch für die Durchrechnung benutzte reziproke Lichtstrahl verwendet. Er wird dadurch erzeugt, dass man an Stelle der Kassette am besten vor den grüngelben, für das Auge empfindlichsten Teil des Spektrums, eine Glühlampe stellt. Das aus dem Kollimatorspalt austretende Lichtbündel stellt dann den reziproken Lichtstrahl dar; in dessen Strahlengang wurde die Optik gemäss den früheren Berechnungen eingeschaltet; mit Hilfe dieses reziproken Lichtstrahles konnten auch die Rechnungen verifiziert werden. Zur Feststellung des Konvergenzpunktes *S* (Fig. 1) des Doppelstrahles für die Zentrierung des Lichtbogens muss natürlich die streuende Mattscheibe herausgenommen werden. Während der Messung wurden nach je drei bis fünf Aufnahmen Kontrollaufnahmen ohne Küvetten und Sektor gemacht; falls zwei Kontrollaufnahmen ungleiche Schwärzungen der Teilspektren zeigten, wurden die zwischen ihnen liegenden Aufnahmen verworfen.

Die Optik unseres für die Aufnahmen verwendeten Quarzspektrographen ist nicht achromatisch; um ein scharfes Bild über das ganze Spektrum zu erhalten, steht die Kassette schief zur optischen Achse, und ausserdem erhalten die Platten durch eine Führung noch eine kleine Durchbiegung. Die Platten dürfen deshalb nicht dicker als 1 mm sein, bei einem Format von 30:15 cm; da die Kassette verschiebbar ist, kann man eine Serie von 40 bis 50 Spektralaufnahmen

auf eine Platte bringen. Als Plattenmaterial kamen Agfa-Chromoisolar- und Extrarapidplatten zur Verwendung. Für das entferntere Ultraviolett (< 2300 Å) werden die Platten zweckmässig mit fluorescierender Vaseline sensibilisiert.

Zur Auswertung, d. h. zur Feststellung der Stellen gleicher Schwärzung diente eine Binokularlupe von Zeiss (Vergrösserung 8:1), welche uns Herr Geh.-Rat SOMMERFELD in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Zum Schluss müssen noch die zugehörigen Wellenlängen festgestellt werden. Um verschiedenen, bei der Aufstellung einer Dispersionskurve vorkommenden Korrekturen und Unsicherheiten (Temperatureinfluss z. B. bei SCHEIBE, Linsenverstellung) zu entgehen, wurden die Linien aus der Form des Spektrums auf Grund ihrer Gruppenzugehörigkeit in folgender Weise ermittelt:

Mit Hilfe eines Projektionsapparates, mit sehr gut korrigiertem Objektiv, den uns Herr Dr. E. BECKER in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde eine Aufnahme des Eisenspektrums in einzelnen Abteilungen 15fach vergrössert auf Streifen aus Bromsilberpapier aufgenommen. Auf diesem Band war der Abstand der etlichen 1000 Linien voneinander so gross, dass es möglich war, an ihren Enden die zugehörigen Wellenlängen einzeln zu notieren. Diese wurden durch den Vergleich nach dem Atlas von FABRY und BUISSON und nach dem Handbuch von KAYSER ermittelt[1]). Mit Hilfe dieser Spektraltafeln kann man die fraglichen Linien nach einiger Übung leicht identifizieren.

Messungen im sichtbaren Gebiet kann man auch ohne Zuhilfenahme von photographischen Platten unmittelbar mit dem Auge machen, indem man nach Entfernung der Kassette des Spektrographen das Spektrum mit einem Fernrohr (Vergrösserung 10:1 bis 15:1) beobachtet. Auf diese Weise haben wir unter anderem die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Flüssigkeitsfilter gemessen[2]).

V. Prüfung der Methode an K_2CrO_4.

Um die Methode und die Apparatur zu prüfen, wurde das Absorptionsspektrum von K_2CrO_4 durchgemessen. HANTZSCH hat festgestellt[3]), dass eine, einen Überschuss von Alkali enthaltende Lösung

[1]) Kürzlich hatte Herr Prof. HENRI aus Zürich die grosse Freundlichkeit, Herrn Prof. FAJANS ein mit seinem Hilgerspektrographen aufgenommenes Eisenspektrum von grosser Auflösung zu überlassen, das uns zur nochmaligen Nachprüfung der Wellenlängenbestimmung sehr wertvoll war. [2]) Siehe bei W. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 290. 1927. [3]) A. HANTZSCH, Z. physikal. Chem. **72**, 262. 1910.

in weiten Grenzen dem BEERschen Gesetz gehorcht. Das Absorptionsspektrum wurde von v. HALBAN[1]) nach der photoelektrischen Präzisionsmethode durchgemessen und von SCHEIBE[2]) verifiziert. v. HALBAN verwendete eine $^1/_{10000}$ mol. Lösung von K_2CrO_4 in einer 0·05 mol. Lösung von KOH. Eine Überschlagsrechnung zeigte, dass bei Verwendung von Schichtdicken von 0·1 bis 5 cm und bei Variationen der Sektoröffnung von 1° bis 180° mit einer $^1/_{1000}$ mol. Lösung der in Betracht kommende Teil des Spektrums gut zu fassen war (vgl. S. 312). Wie bei v. HALBAN wurde K_2CrO_4 zur Anal. Kahlbaum und KOH alc. dep. Kahlbaum verwendet.

Zur Prüfung wurden für die von v. HALBAN gemessenen Extinktionskoeffizienten die entsprechenden Sektoröffnungen und Schicht-

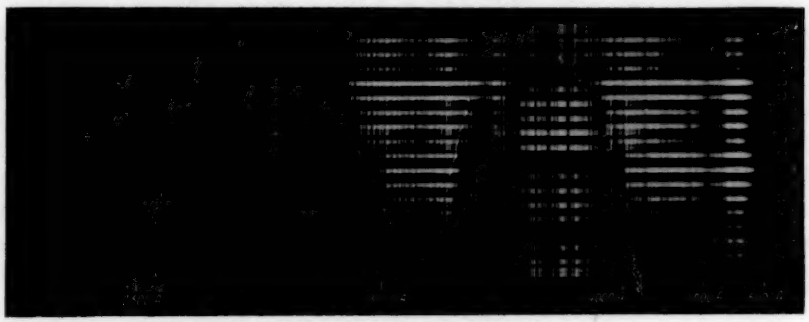


Fig. 6. Absorptionsspektrum von Kaliumchromat.

dicken errechnet (Sektoröffnung zwischen 5° und 60° siehe Fehlerdiskussion), hiermit die Aufnahme in beschriebener Weise gemacht und die für die Stellen gleicher Schwärzung ermittelten Wellenlängen mit den von v. HALBAN und SCHEIBE angegebenen verglichen. v. HALBAN gibt z. B. an: Für $k = 985$ ist $\lambda = 3341$ Å. Nach der Formel $\lg \frac{J_0}{J} = kcd$ errechnet sich ($c = 1{\cdot}1486$ $^1/_{1000}$ mol.), wenn für $d = 1{\cdot}504$ cm genommen wird, $\lg \frac{J_0}{J}$ zu 1·700; $\frac{J_0}{J} = 50{\cdot}1 = \frac{360^\circ}{7{\cdot}2^\circ}$; bei einer Aufnahme mit der Sektoröffnung 7·2° fanden wir die Stelle gleicher Schwärzung bei $\lambda = 3340$ Å.

Fig. 6 zeigt eine Reproduktion eines so aufgenommenen K_2CrO_4-Spektrums.

---

[1]) H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. **100**, 208. 1922.
[2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1330. 1924.

Tabelle. Zusammenstellung der Werte von k für K_2CrO_4. d = Schichtdicke in Zentimeter, c = Konzentration in Mol/Liter. Werte von v. HALBAN und unsere Werte.

(Die den Werten von v. HALBAN entsprechenden Werte für gleiche lg k von uns sind kursiv gedruckt.)

lg k	v. HALBAN	Unsere Werte			
3·645	3663			*3662*	3770
3·517	2806	2695	*2795*	3550	3890
				3550	3890
3·478	2655	*2630*	2828	3530	3914
3·370	2536	2520	2872	3483	3959
3·319	2893	2490	*2892*	3460	3973
		2404	2942	3382	*4046*
3·123	4046	2400	2943	3384	*4046*
				3380	*4046*
2·993	3341	2361	2970	*3340*	4088
2·967	2967	2357	*2972*	3332	4095
		2359	*2971*	3334	4096
2·697	3027		*3027*	3265	4210
			3025	3268	4215
2·497	3458		3056	3210	*4359*
					4359
2·287	3131			*3130*	4455
2·000					4566
1·699					4668

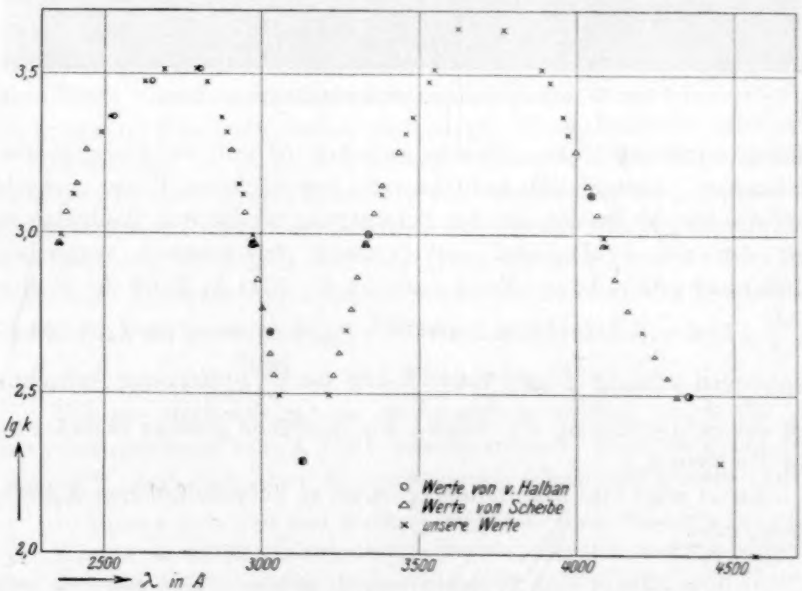


Fig. 7. Absorptionskurve von Kaliumchromat.

Das Resultat der Messungen ist aus der vorstehenden Tabelle und aus der Kurve in Fig. 7 zu ersehen, woselbst die von v. HALBAN, von SCHEIBE und von uns erhaltenen Werte zusammengestellt sind; als Ordinate ist lg k, als Abszisse die Wellenlänge aufgetragen.

Der Fehler ist im Mittel $\pm$ 1·5 Å, was einem Fehler im Extinktionskoeffizienten von 1% bis 2% entspricht. In der Umgebung der Extremwerte der Kurve ist die Schwankung 3 bis 4 Å, in den unteren Teilen der Kurve, wo die Sektoröffnung besonders gross gewählt werden musste, 5 Å bis 10 Å (entsprechend der Fehler in k 4%).

Den im Gebiet 4200 Å bis 4300 Å herausfallenden Werten von SCHEIBE legt dieser[1]) infolge zu geringer Dispersion seines Spektrographen kein Gewicht bei, ebenso erwiesen sich die Werte von v. HALBAN bei 2500 Å bis 2700 Å wegen Störung durch falsches Licht als unrichtig[2]).

VI. Fehlerdiskussion.

Wenn die beiden zu vergleichenden kontinuierlichen Spektren unmittelbar untereinander zu liegen kommen, kann man die gerade noch in der Schwärzung unterscheidbaren Stellen, denen Intensitätsunterschiede von 3% bis 5% entsprechen können (siehe S. 302), zu beiden Seiten der Gleichheitsstellen markieren und den für die Mitte des abgegrenzten Bereiches gültigen Wert der Wellenlänge ermitteln. Da die Absorptionskurve in dem meist nur einige Ångström betragenden Bereich praktisch fast linear verläuft, ist für die so bestimmte Wellenlänge die Fehlergrenze für $\frac{J}{J_0}$ nicht grösser als 1% bis 2%. Bei Verwendung eines rotierenden Sektors kommt als zweite Fehlerquelle die Ungenauigkeit der Einstellung des Öffnungswinkels hinzu. An dem uns zur Verfügung stehenden Sektor kann man den Öffnungswinkel bis auf $\pm$ 0·2° ablesen. Hieraus lässt sich der prozentuale Maximalfehler für den Extinktionskoeffizienten k $\left(=\frac{\Delta k}{k}\cdot 100\right)$ berechnen. Es ist:

$$k c d = -\lg\frac{J}{J_0}; \quad \ln k = -\ln c - \ln d - \ln\left(\lg\frac{J}{J_0}\right);$$

differenziert:

$$\frac{dk}{k} = -\left(\frac{dc}{c} + \frac{dd}{d} - \frac{dJ}{J}\,\frac{0{\cdot}4343}{\lg\frac{J_0}{J}}\right);$$

[1]) Privatmitteilung von Herrn Prof. G. SCHEIBE. [2]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. wiss. Photogr. **25**, 138. 1928.

da $\frac{J}{J_0} = \frac{\alpha}{360}$ ist, wird

$$\frac{dJ}{J} \frac{0{\cdot}4343}{\lg \frac{J_0}{J}} = \frac{d\alpha}{\alpha} \cdot \frac{0{\cdot}4343}{\lg\left(\frac{360}{\alpha}\right)}.$$

Für den Absolutwert des prozentualen Fehlers gilt also:

$$\left|\frac{\Delta k}{k} \cdot 100\right| = \left|\frac{\Delta c}{c} \cdot 100\right| + \left|\frac{\Delta d}{d} \cdot 100\right| + \left|\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{0{\cdot}4343 \cdot 100}{\lg\left(\frac{360}{\alpha}\right)}\right|.$$

Nach den obigen Erläuterungen setzt sich der Fehler für α zusammen aus dem Ablesefehler von $\pm 0{\cdot}2°$ und aus der durch die relativ geringe Empfindlichkeit der photographischen Platte bedingten Unsicherheit von 2%, also $\Delta\alpha = 0{\cdot}02\,\alpha + 0{\cdot}2$; somit wird der prozentische Fehler von k = prozentischer Fehler von c + prozentischer Fehler von d $+ \frac{(\alpha + 10) \cdot 0{\cdot}869}{\alpha \lg\left(\frac{360}{\alpha}\right)}$.

Entsprechend dieser Formel zeigt die Kurve (Fig. 8) die Abhängigkeit der prozentischen Fehler von k von dem Sektoröffnungswinkel.

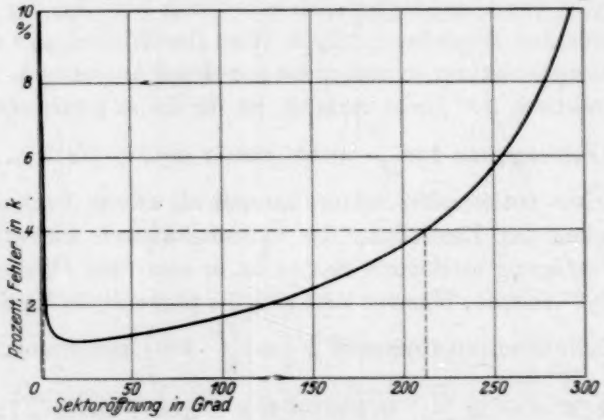


Fig. 8.

Wenn man die Konzentration und die Schichtdicke auf $1‰$ genau bestimmt, fällt der bei ihrer Bestimmung gemachte Fehler gegenüber den bei den Intensitätsmessungen verursachten nicht mehr ins Gewicht. Man sieht aus der Fig. 8, dass die k-Werte bei einer Sektoröffnung von 5° bis 80° am besten, nämlich auf 1% bis 1·5% genau

bestimmbar sind, bei kleineren Winkeln wird der prozentische Fehler grösser infolge der stark ins Gewicht fallenden Ungenauigkeit der Winkelbestimmung, bei grösseren Winkeln deshalb, weil $\frac{J}{J_0}$ logarithmisch in die Extinktionsformel eingeht. Jedoch übersteigt er 4% nicht, wenn man nur Öffnungswinkel zwischen 1° und 210° zulässt (siehe Fig. 8). Umgekehrt ergibt sich für λ als Funktion der Extinktion erfahrungsgemäss eine Schwankung von 1 Å bis 2 Å bei kleinen Sektoröffnungen (4° bis 60°), bei grösseren Sektoröffnungen und flacheren Stellen der Absorptionskurve 5 Å bis 10 Å; die Extremwerte kann man wegen des meist symmetrischen Baues der Absorptionsbanden als Schnittpunkte der Symmetrielinien der Banden mit der Kurve auf 3 Å bis 5 Å genau bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Optik einer Apparatur zur photographischen Messung von Absorptionsspektren mit einem rotierenden Sektor (Methode ähnlich der von G. Scheibe) mit Hilfe des reziproken Lichtstrahlenganges zwecks Erzielung einer maximalen Lichtstärke allgemein berechnet und die Apparatur dementsprechend aufgestellt.

2. Zur Prüfung der Apparatur wurde das Absorptionsspektrum einer K_2CrO_4-Lösung aufgenommen, das durch die Messungen von v. Halban und Siedentopf und von Scheibe genau bekannt ist, und befriedigende Übereinstimmung der Werte gefunden.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilberhydrosolen durch adsorbierte Silber- und Bromionen[1]).

Von

Hans Fromherz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

Inhaltsübersicht.

Im Hinblick auf frühere Beobachtungen über die Veränderung der photochemischen Empfindlichkeit von Silberbromid durch adsorbierte Ionen wurde die Lichtabsorption von bindemittelfreiem kolloidalem Silberbromid in wässeriger Lösung untersucht, an welchem einerseits Silberionen, andererseits Bromionen adsorbiert waren. Der diffusen Streustrahlung trüber Medien wurde in geeigneter Weise Rechnung getragen.

I. Einleitung.

Nach H. Vogel (1863) sind die Silberhalogenide in Gegenwart von Silbernitrat (Silberkörper) lichtempfindlicher, als in Gegenwart von Kaliumhalogenid (Halogenkörper); und zwar findet nach Fajans, Frankenburger und Steiner[2]) nicht nur eine Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit, sondern auch eine spektrale Sensibilisierung, d. h. Erweiterung des Empfindlichkeitsgebietes nach längeren Wellen statt.

Diese Ergebnisse, ferner die Beobachtungen von Eggert und Noddack[3]) über die bekannte[4]) Grünempfindlichkeit vorbelichteter Chlorsilbergelatine- und Auskopier(Valenta)emulsionen, machten es

[1]) Diss., II. Teil, eingereicht im Juli 1927 an der Universität München. Ein kurzer Überblick über die Versuche dieser und der anschliessenden Arbeit wurde auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft 1927 zu Dresden gegeben (vgl. K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, Z. Elektrochem. **33**, 548. 1927). Hier seien hauptsächlich die Versuche ausführlich beschrieben, betr. die theoretische Seite sei auf die genannte Arbeit und auf die Abhandlung von K. Fajans in Eders Handbuch der Photographie, Bd. II, Kap. 15. 1926 hingewiesen. [2]) K. Fajans, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. K. Fajans und W. Frankenburger, Z. physikal. Chem. **105**, 255. 1923. W. Frankenburger, Z. physikal. Chem. **105**, 273. 1923. W. Steiner, Z. physikal. Chem. **125**, 275. 1927. K. Fajans und W. Steiner, Z. physikal. Chem. **125**, 307. 1927. Siehe auch Eders Handbuch, vgl. oben. [3]) J. Eggert und W. Noddack, Z. Physik **31**, 936 bis 937. 1925. [4]) Siehe Eders Handbuch der Photographie. Bd. I. 3. Aufl. 1903.

wahrscheinlich, dass die Rolle des Silbernitrats bei der Sensibilisierung von reinem Halogensilber nicht allein die eines chemischen Akzeptors für das bei der Einwirkung des Lichtes entstehende Halogen ist. Vielmehr wurde angenommen[1]), dass die in Gegenwart von Silbernitrat an der Oberfläche von Halogensilber adsorbierten Silberionen den Energieverbrauch des primär im Licht stattfindenden Vorgangs (Übergang eines Elektrons von einem Halogen- zu einem Silberion) vermindern.

Ist dies aber der Fall, so sind auch entsprechende Veränderungen im Absorptionsspektrum der Silberhalogenide durch adsorbierte Ionen zu erwarten. Denn nach dem Gesetz von GROTTHUS-DRAPER können nur diejenigen Strahlen eine photochemische Reaktion bewirken, die im System absorbiert werden.

Auf derartige Veränderungen weisen Ergebnisse hin, die F. WEIGERT[2]) gemeinsam mit W. SCHOELLER[3]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chlorsilbergelatineauskopieremulsionen nach VALENTA erhalten haben. Sie stellten nämlich fest, dass die Absorption von unbelichteten und belichteten, elementares Silber enthaltenden Emulsionen, nach dem Auswaschen der löslichen farblosen Bestandteile (Silbernitrat, $NaHCO_3$, Alaun, organische Säuren) nach kurzen Wellenlängen verschoben wird.

Ob jedoch bei diesen Veränderungen eine Beeinflussung der Absorption des Chlorsilbers durch adsorbierte Silberionen eine Rolle spielt, ist wegen der Kompliziertheit des Systems schwer zu beurteilen. Die Autoren deuten sie als eine Beeinflussung der Absorption des metallischen Silbers durch die nahe benachbarten Moleküle der löslichen Stoffe (Veränderung der „optischen Packungsdichte").

II. Allgemeines über die Versuche.

Um messbare Effekte einer Beeinflussung der Lichtabsorption durch adsorbierte Ionen zu erhalten, muss man Systeme mit möglichst grosser Oberfläche heranziehen. Es war daher naheliegend, kolloidales Halogensilber zu verwenden, das man sowohl bei einem Überschuss von Silberionen (Silberkörper), als auch von Halogenionen (Halogenkörper) herstellen kann.

Um etwaige Störungen durch Beimengung fremder Stoffe zu vermeiden, waren wir bestrebt, die Absorptionsmessungen zuerst an

[1]) Siehe Anm. 2 auf S. 324. [2]) F. WEIGERT, Z. Physik **3**, 437. 1920.
[3]) W. SCHOELLER, Diss., S. 53. Leipzig 1921.

bindemittelfreien Halogensilberhydrosolen vorzunehmen; auch ist bei diesen Systemen die Lichtempfindlichkeit relativ gering. Jedoch standen der Untersuchung von vornherein grosse experimentelle Schwierigkeiten insofern gegenüber, als einerseits die stetig mit bedeutender, und zwar beim Silberkörper und Halogenkörper mit verschiedener Geschwindigkeit stattfindende Koagulation, und andererseits die gegenüber der schwachen Eigenabsorption von Silberhalogenid stark vorherrschende Lichtschwächung durch diffuse Streustrahlung des Lichtes in kolloidalen Lösungen (Rayleighstrahlung) wenig Aussicht auf Erzielung brauchbarer Resultate bot.

Versuchsweise angesetzte Bromsilberkolloidlösungen zeigten im Reagenzglas, das zur Abschirmung des Seitenlichtes mit schwarzem Papier umhüllt war, in der Durchsicht die rotgelbe Farbe des Abendrots, die stetig, beim Silberkörper schneller als beim Bromkörper, in ein dunkles Rot überging; schliesslich wurde die Lösung ganz undurchsichtig.

Die unter sonst gleichen Bedingungen mit Chlorsilber angesetzten Lösungen gaben die gleichen Effekte, koagulierten aber bedeutend rascher. Daher wurden die weiteren Versuche nur mit Silberbromid gemacht.

Es war klar, dass unter diesen Umständen nur unter folgenden Bedingungen an Vergleichsmessungen zu denken war:

1. Die Korngrösse der beiden zu vergleichenden Körper, die für die stark hervortretende Streustrahlung massgebend ist, muss möglichst gleich sein, damit neben der überwiegenden scheinbaren Extinktion durch Streuung die Eigenabsorption, bzw. deren Änderung überhaupt feststellbar wird.

2. Die Koagulationsgeschwindigkeit muss möglichst klein gemacht werden.

3. Sie muss für beide Körper so nahe übereinstimmen, dass während einer 2 bis 3 Stunden dauernden Durchmessung der Spektren die Korngrössen der zu vergleichenden Körper nicht verschieden werden.

4. Die Konzentration der kolloidalen Lösungen muss so gewählt werden, dass das interessierende Gebiet (nahes Ultraviolett und sichtbarer Teil des Spektrums) der Messung mit den verfügbaren Schichtdicken und Sektoröffnungen zugänglich ist (vgl. die vorausgehende Arbeit III. 3.). Vorversuche ergaben, dass sich $^1/_{1000}$ mol. Lösungen am besten eigneten.

III. Voruntersuchung über die Koagulation von Bromsilberhydrosolen.

Für die Untersuchung der Koagulation der Silberbromidsole zwecks Erfüllung der unter II. auseinandergesetzten Bedingungen waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

Durch visuelle Beobachtung der Trübung eines Kolloids liess sich leicht das Ergebnis früherer Untersuchungen[1]) bestätigen, dass die Koagulationsgeschwindigkeit sich mit der Zeit einem kleinen Grenzwert (der auch praktisch Null sein kann) nähert.

Ausserdem hat LOTTERMOSER[2]) festgestellt, dass die Beständigkeit von Silberjodidkolloiden von dem Überschuss an *Ag*- bzw. *J*-Ionen abhängt; je grösser der Überschuss, desto geringer die Koagulationsgeschwindigkeit.

Die Aufgabe bestand also darin:

1. die Zeit zu finden, nach welcher die Koagulationsgeschwindigkeit genügend klein oder praktisch gleich Null geworden ist, und

2. durch Wahl entsprechender Ionenüberschüsse die Koagulationsgeschwindigkeit des Silberkörpers und des Bromkörpers so zu steuern, dass ihr „Koagulationsgrad", d. h. die Korngrösse der kolloidalen Teilchen und die durch sie bedingte Trübung in dieser Zeit möglichst gleich ist.

1. Methode.

Es handelte sich nun darum, mit Hilfe einer einfachen Methode die Koagulationsgeschwindigkeit bzw. den Koagulationsgrad zu messen. Die bewährten Methoden: Teilchenzählung im Ultramikroskop[3]) und die Messung der Trübung mit der Photozelle[2]) waren für die nurmehr der Orientierung dienenden Versuche zu kompliziert und zu zeitraubend, ausserdem wegen der notwendigen starken Lichtintensitäten im Falle des lichtempfindlichen Bromsilbers auch nicht einwandfrei.

Hingegen erwies sich für die Beurteilung der Koagulationsgeschwindigkeit die Änderung der Farbe bzw. der Lichtdurchlässigkeit der rotgelben Sole als geeignetes Kriterium. Wie im Abschn. IV näher ausgeführt wird, ist nämlich bei konstant gehaltener Konzentration des *AgBr* die Lichtextinktion durch Streuung (Trübung) in einer bestimmten Schicht des Sols proportional dem Teilchenvolumen, das man als Mass der Korngrösse, also des Koagulations-

[1]) Siehe H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 597. 1922. [2]) A. LOTTERMOSER, Kolloid-Ztschr. **15**, 145. 1914. [3]) R. ZSIGMONDY, Z. physikal. Chem. **92**, 600. 1918.

grades ansehen kann. Zur Messung diente ein Colorimeter nach der Anordnung von DUBOSCQ, das uns von der Firma Ernst Leitz-Wetzlar in dankenswerter Weise überlassen wurde, in welchem durch die zwei zu vergleichenden Lösungen eine gleichmässig beleuchtete Milchglasscheibe anvisiert wird und die beiden Gesichtsfelder durch Variation der Schichtdicken auf gleiche Helligkeit oder besser gleiche Farbe gebracht werden können. In diesem Fall gilt für die Extinktion $\varepsilon_1 = a_1 d_1 = a_2 d_2 = \varepsilon_2$; also $\frac{a_1}{a_2} = \frac{d_2}{d_1}$; $\frac{a_1}{a_2}$ stellt das Verhältnis der Extinktionen oder der ihnen entsprechenden Koagulationsgrade der Lösungen dar.

Durch eine einfache Vorrichtung gelang es, die das Auge stark ermüdenden Helligkeitsmessungen, die infolge der Flachheit der Absorptionskurve nur von geringen Farbänderungen begleitet wurden, durch eine empfindlichere und bequemere Feststellung der Farbgleichheit zu ersetzen: addiert man nämlich zu der von Rot nach Violett ansteigenden Absorptionskurve der kolloidalen Lösungen eine andere von Violett nach Rot ansteigende Absorptionskurve (z. B. durch Vorschaltung eines entsprechenden Filters vor die anvisierte Milchglasscheibe), so resultiert (siehe Fig. 1) eine Absorptionskurve mit einem Minimalwert der Absorption bei mittleren Wellenlängen; dieses Minimum bewegt sich zugleich mit dem optischen Schwerpunkt für das Auge bei kleinen Schichtdicken (Kurve 1) der kolloidalen Lösungen nach Blau, bei grösseren Schichtdicken (Kurve 2) mehr nach Rot. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, liegt es nahe, einen ins Auge fallenden Umschlag von Blau nach Grün zu erstreben. Besonders geeignet erwies sich hierfür als Lichtfilter eine 5 cm dicke Schicht einer gesättigten Lösung von Kupfersulfat, die eine vom Blau bis ins Ultrarot ansteigende Absorptionskurve besitzt[1]). Die Lösung wurde in einer grossen Küvette unmittelbar vor die Milchglasscheibe gebracht.

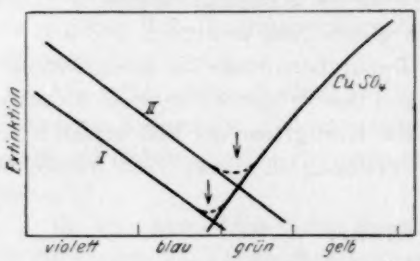


Fig. 1.

Diese Vorrichtung erlaubt eine schnelle und für die bezweckte Orientierung genügend genaue Messung des Koagulationsgrades (Fehlergrenze etwa 5%).

Für die Versuche wurden als Urlösungen $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$ und $^1/_{20}$ mol. KBr verwendet. Mit Hilfe der Titrationsmethode mit Fluorescein als Indicator[2]) wurde festgestellt, dass die Lösungen auf $1^0/_{00}$ aufeinander abgestimmt waren.

---

[1]) F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, Ann. Phys. **12**, 1004. 1903. [2]) K. FAJANS und O. HASSEL, Z. Elektrochem. **29**, 495. 1923. K. FAJANS und H. WOLFF, Z. anorgan. Chem. **137**, 221. 1924. J. M. KALTHOFF, Massanalyse (1928).

2. Abhängigkeit des Koagulationsgrades von der Zeit.

Die Versuchslösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Zu 50 cm^3 Wasser[1]) in einem Erlenmeyerkolben von nur[2]) 60 cm^3 Inhalt wurden z. B. zur Herstellung eines Bromkörpers aus einer Pipette 2 cm^3 KBr-Lösung, sodann unter Rühren mit einem Glasrührer aus einer Pipette 1 cm^3 $AgNO_3$-Lösung hinzugefügt.

Das Wasser und die verwendeten Lösungen waren durch 1 Tag langes Stehen im Versuchszimmer auf gleiche Temperatur gebracht. Während sämtlicher Versuche wurde die Zimmertemperatur zwischen 21° und 22° gehalten und die Versuchslösungen nur schwachem künstlichem Licht ausgesetzt.

Zur Messung der Änderung des Koagulationsgrades mit der Zeit wurden in bestimmten Zeitabschnitten Proben der Versuchslösung in die eine Küvette des Colorimeters gegeben.

In die andere Küvette kamen Proben eines zu Beginn der Messung bereits 48 Stunden alten, in gleicher Weise hergestellten Sols des Bromkörpers, das als Vergleichslösung diente. Durch Feststellung der Schichtdicken, für welche die Gesichtsfelder die gleiche Farbe zeigten, konnte somit (vgl. S. 328) der relative Koagulationsgrad α, bezogen auf die Vergleichslösung ($\alpha_2 = 1$) bestimmt werden.

Obwohl dieses 48 Stunden alte Sol nicht ganz stabil war, wie es eigentlich von einer Bezugslösung zu fordern wäre, sondern langsam, aber stetig weiter koagulierte (vgl. Fig. 2), liess es sich doch vorteilhaft als Vergleichslösung verwenden; es ist nämlich für die schnell auszuführenden Messungen wesentlich, dass der Farbton (Form der Absorptionskurve) der zu vergleichenden Lösungen derselbe ist. Aus diesem Grunde war z. B. eine K_2CrO_4-Lösung als Vergleichslösung nicht geeignet, da ihr Farbton natürlich nicht ganz gleich demjenigen der Halogensilbersole und der Vergleich daher für das Auge mühsam ist. Man hat jedoch noch zu untersuchen, um welchen Betrag sich der Koagulationsgrad der Bezugslösung im Lauf der Zeit ändert. Dies wurde — für die nur zur Orientierung dienenden Versuche mit genügender Genauigkeit — in der Weise festgestellt, dass ein 48 Stunden altes, mit einem in derselben Weise hergestellten (2 cm^3 $^1/_{20}$ mol. KBr: 1 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$ auf 60 cm^3 Wasser, siehe oben), aber 72 Stunden alten

[1]) Für diese und alle folgenden Versuche wurde doppelt destilliertes, sogenanntes Leitfähigkeitswasser verwendet. [2]) Zur Erzielung einer möglichst kleinen Grenzfläche: Flüssigkeit—Luft; andernfalls traten grosse Schwankungen der Messresultate infolge Koagulation von der Grenzfläche aus auf.

Sol des Bromkörpers im Colorimeter verglichen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass der Koagulationsgrad des 48 Stunden alten Sols sich in weiteren 24 Stunden um etwa 13% ändert. Wurden nur 1·1 cm³ *KBr* auf 1 cm³ $AgNO_3$ verwendet, so ergab sich ein Zuwachs von 14% in den weiteren 24 Stunden. Zwei entsprechende Vergleiche für den Silberkörper (in beiden 2 cm³ $AgNO_3$:1 cm³ *KBr*) ergaben 21% und 25% Anstieg, entsprechend der schon früher erwähnten (unter II.) geringeren Stabilität des Silberkörpers.

Es mussten also die Werte des gefundenen Koagulationsgrades α (siehe oben) um den Betrag von 13% in 24 Stunden, also um 0·54% pro Stunde, entsprechend dem Zeitpunkt der Messung korrigiert werden. Die so erhaltenen Werte sind in der Kurve (Fig. 2) eingetragen[1]).

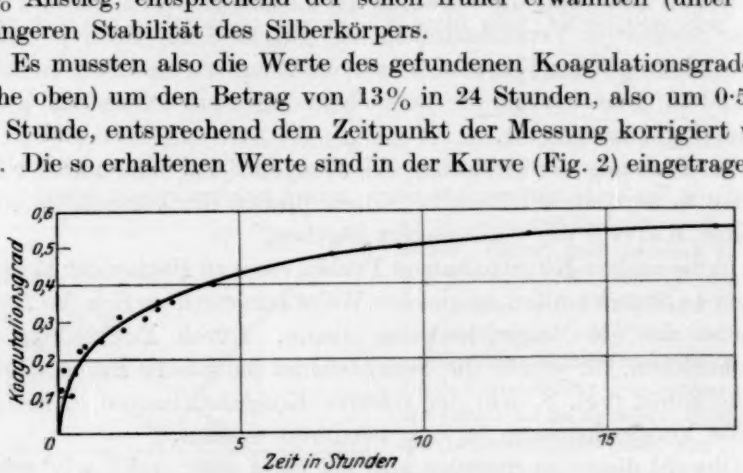


Fig. 2.

Aus der Kurve ist zu ersehen, dass der oben gefundene Grenzwert der Koagulationsgeschwindigkeit von 0·54% pro Stunde 12 bis 14 Stunden nach der Herstellung des Sols bereits erreicht wird. Man kann also nach 12 bis 14 Stunden die Sole zur Messung verwenden, da eine Änderung der Trübung bzw. der Extinktion um etwa 1% (bzw. 2% beim Silberkörper) während einer etwa 2 Stunden dauernden Aufnahme der Absorptionskurve, da innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegend, nicht stört.

3. Abhängigkeit des Koagulationsgrades vom Überschuss an $AgNO_3$ bzw. *KBr*.

Die zweite Aufgabe bestand nun noch darin, durch geeignete Dosierung des überschüssigen $AgNO_3$ bzw. *KBr* die Koagulationsge-

[1]) Beiläufige Versuche mit dem bedeutend viskoseren Glycerin als Dispersionsmittel (Zähigkeit 10 bis 20 mal grösser als für Wasser) zeigten, dass darin die Koagulationsgeschwindigkeit gegenüber der in Wasser nur auf ungefähr die Hälfte reduziert wird.

schwindigkeit vom Silberkörper und Bromkörper so gegeneinander abzugleichen, dass beide nach 12 bis 14 Stunden angenähert denselben Koagulationsgrad, also angenähert dieselbe Korngrösse haben. Zu diesem Zweck wurden mehrere Serienversuche in folgender Weise ausgeführt:

In gleichgeformte (vor allem hinsichtlich der Öffnung) Erlenmeyerkölbchen von 60 cm³ Inhalt wurde zu je 50 cm³ Wasser in einen Teil der Kölbchen, und zwar immer aus derselben Pipette, je 1 cm³ der $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$-Lösung, in einen anderen Teil je 1 cm³ der $^1/_{20}$ mol. KBr-Lösung gegeben, und dazu noch aus einer geeigneten Messbürette ein Zuschuss von 0·01 bis 3·00 cm³ derselben Lösung. Aus der vorher benutzten 1 cm³-Pipette (um nicht durch Eichfehler der Pipetten systematische Fehler zu bekommen) wurde dann unter möglichst gleich-

Nr.	Menge $^1/_{20}$ mol. Lösung in Kubikzentimeter		Schichtdicke in Millimeter im Colorimeter		Relativer Koagulationsgrad bezogen auf Nr. 1
	$AgNO_3$	KBr	Vergleichslösung d_1	Versuchslösung d_2	
1	2·00	1·00	—	—	1·00
2	2·00	1·00	9·8	10·0	0·98
3	1·00	2·00	(5·0	10·0	0·50)
4	1·00	2·00	3·9	10·0	0·37
			3·5	10·0	
5	1·00	2·45	3·6	10·0	0·34
			3·2	10·0	
6	1·00	1·10	misslungen		
7	1·00	1·08	5·8	10·0	0·58
8	1·00	1·05	9·9	10·0	0·99
9	1·00	1·02	6·9	2·5	2·75
			13·8	5·0	
			27·4	10·0	
10	1·00	1·00	6·8	2·0	3·4
			13·7	4·0	teilweise ausgeflockt
11	1·56	1·00	9·8	10·0	0·98
12	1·40	1·00	[16·0	10·0	1·61]
			8·1	5·0	
13	1·305	1·00	12·0	10·0	1·20
14	1·20	1·00	13·0	10·0	1·30
15	1·15	1·00	13·3	10·0	1·33
16	1·10	1·00	13·5	10·0	1·35
17	1·08	1·00	14·0	10·0	1·40
18	1·05	1·00	17·0	10·0	1·70
19	1·02	1·00	ausgeflockt		
20	1·80	1·00	10·0	10·0	1·00
21	3·00	1·00	10·0	10·0	1·00

Bei [ ] wurde ein Kölbchen mit weiterem Hals verwendet.

artigem Rühren mit einem Glasrührer 1 cm³ KBr- bzw. $AgNO_3$-Lösung eingegossen und die Lösungen 12 bis 14 Stunden im Dunkeln erschütterungsfrei stehen gelassen; daraufhin wurde ihr Koagulationsgrad im Colorimeter verglichen. Bezugslösung, die auch als Vergleichslösung im Colorimeter diente (Koagulationsgrad = 1), war immer ein Silberkörper mit 100 Molprozent, also 1 cm³ Überschuss an $AgNO_3$; diese Lösung wurde immer zusammen mit einer Serie angesetzt.

Nach einiger Übung in den nötigen Operationen war die Reproduzierbarkeit der Versuche recht gut. Voraussetzung war aber neben dem Temperaturausgleich der verwendeten Geräte und Flüssigkeiten die möglichst genaue Formgleichheit der Erlenmeyerkölbchen; mit Solen, die in einem etwas weiteren Kölbchen angesetzt waren, wurden reproduzierbar abweichende, und zwar höhere Werte erhalten; die Flüssigkeit hatte in dem betreffenden Kölbchen eine grössere Grenzfläche gegen Luft.

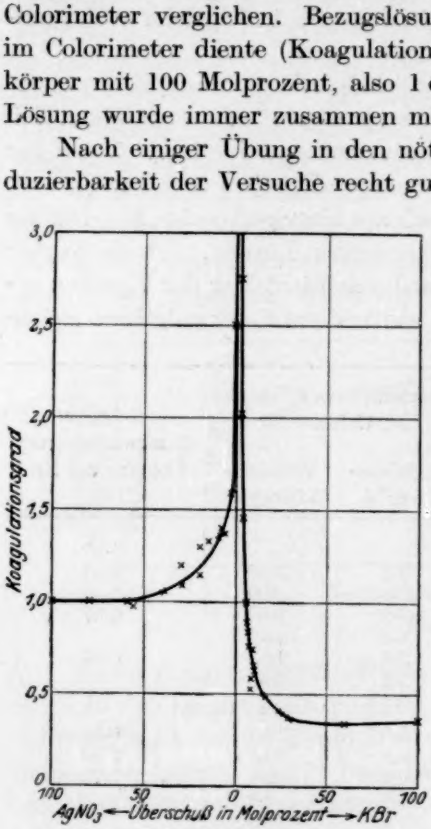


Fig. 3.

Als Beispiel eines der Serienversuche diene vorstehende Tabelle.

Das Resultat aller Versuche ist in Fig. 3 zusammengefasst. Als Abszissen sind die Überschusskonzentrationen von $AgNO_3$ (nach links), bzw. von KBr (nach rechts) in Molprozent aufgetragen, als Ordinate der Koagulationsgrad, bezogen auf den Silberkörper mit 100 Molprozent Überschuss an $AgNO_3$ als Einheit.

Die Kurve hat im Äquivalenzpunkt ein Maximum: Hier findet schnelle Flockung statt. Nach beiden Seiten fällt der Koagulationsgrad als Funktion der Ionenüberschüsse sowohl von $AgNO_3$, als auch von KBr und strebt beiderseits einem Grenzwert zu. Die Kolloidoberfläche ist also hier offenbar an schützenden Ionen gesättigt. Die Schutzwirkung der Bromionen ist, wie ersichtlich, wesentlich grösser als die der Silberionen. Diese Effekte entsprechen den Ergebnissen, die

LOTTERMOSER[1]) anlässlich seiner Untersuchungen über die Stabilität von *AgJ*-Solen erhielt. An den Stellen gleicher Ordinaten kann man die Zusammensetzung entsprechender Sole des Brom- und Silberkörpers von gleichem Koagulationsgrad ablesen. Das stabilste Paar ist, wie ersichtlich, ein Silberkörper mit mehr als 90 Molprozent Überschuss an $AgNO_3$ (also z. B. die Bezugslösung mit 100 Molprozent) und ein Bromkörper mit 5·0 Molprozent überschüssigem *KBr*. Mehrere analoge Kontrollversuche mit grösseren Ansätzen von Solen dieser, aus der Kurve abgelesenen Zusammensetzung, nämlich mit 250 cm³ Wasser, 10 cm³ $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$, 5 cm³ $^1/_{20}$ mol. *KBr* einerseits und 5·25 cm³ $^1/_{20}$ mol. *KBr*, 5 cm³ $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$ andererseits, in Erlenmeyerkolben von 300 cm³ Inhalt zeigten, dass diese beiden Sole nach 12 bis 14 Stunden wirklich praktisch den gleichen Koagulationsgrad besassen.

Während dieser letztbeschriebenen Versuche konnte man leicht beobachten, dass die Koagulation für die beiden Körper nicht in der gleichen Weise vor sich ging, vielmehr trübte sich der Bromkörper

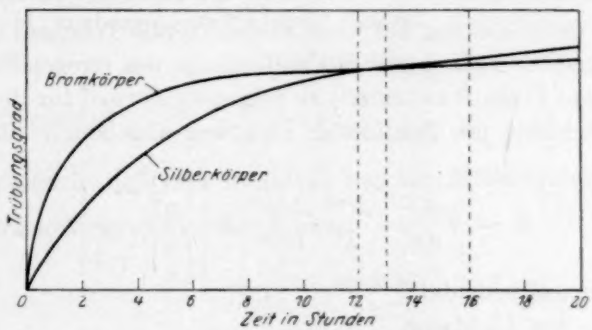


Fig. 4.

anfangs schneller, seine Trübungsgeschwindigkeit strebte aber rasch ihrem Grenzwert zu (13% Steigung in 24 Stunden, vgl. Abschn. 2), während der Silberkörper eine anfangs langsamere Koagulation zeigte, deren Geschwindigkeit aber nach dem höheren Grenzwert von etwa 25% Steigung in 24 Stunden (vgl. Abschn. 2) konvergierte. Die beiden Konzentrations-Zeitkurven haben also den in Fig. 4 schematisch gezeichneten Verlauf. Zwischen 12 bis 16 Stunden nach dem Ansetzen haben

[1]) A. LOTTERMOSER, W. SEIFERT und W. FORSTMANN, Kolloid-Ztschr., ZSIGMONDY-Festschrift, S. 232. 1925.

die Sole, wie ersichtlich, annähernd den gleichen Koagulationsgrad. In dieser Zeit mussten also die Absorptionsmessungen gemacht werden.

In dieser Voruntersuchung über die Koagulationsgeschwindigkeit der Bromsilberhydrosole in Abhängigkeit vom Alter und der Zusammensetzung der Sole gelang es also, geeignete, genügend stabile Sole zu erhalten, deren Teilchengrösse einerseits während der Absorptionsmessungen keine störende Veränderung (1% bis 2%) erfuhr, andererseits für Silber- und Bromkörper als wenigstens angenähert gleich angesehen werden konnte. Somit war die Grundlage für die vergleichenden Absorptionsmessungen geschaffen.

Es blieb nun noch die Frage, in welcher Weise die durch die Beugung des Lichtes in trüben Medien hervorgerufene scheinbare Absorption die Beurteilung der Eigenabsorption der Systeme stören könnte, vor allem, wie sich eine etwaige kleine Differenz der Teilchengrössen der zu vergleichenden Silber- und Bromkörper, die ja nach den obigen Ausführungen nur annähernd gleich gemacht werden können, auswirkt.

IV. Die Beugung des Lichtes in trüben Medien (Streustrahlung).

Unter Beschränkung auf nicht absorbierende Teilchen, die physikalisch unendlich klein gegen die Wellenlänge des erregenden Lichtes sind, gelangte Lord Rayleigh[1]) zu folgender Formel für die gesamte in der Zeiteinheit pro Zentimeter Lichtweg abgebeugte Strahlungsenergie E:

$$E = -\frac{dJ}{dx} = \frac{N v^2}{\lambda^4} \cdot \frac{24\pi^3}{1000} \cdot J \cdot \left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2} \right]^2; \qquad \text{(I)}$$

in dieser Formel bedeutet:

x = den Lichtweg,
λ = die Wellenlänge im Dispersionsmittel,
v^2 = das mittlere Quadrat des Volumens der Teilchen in Kubikzentimeter,
J = die Intensität des erregenden Lichtes,
N = die Zahl der Teilchen im Liter,
n und n_1 = die Brechungsindices von Dispersionsmittel und Teilchen.

Wenn weiterhin bedeutet:

C = Konzentration in Gramm/Liter,
s = die spezifische Dichte,

[1]) Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Philos. Mag. (5) 47, 377. 1899. Siehe auch Freundlich, Kapillarchemie. S. 518. 1922.

so kann man setzen: $$N = \frac{\text{Konzentration der Teilchen}}{\text{Masse der Teilchen}} = \frac{C}{v \cdot s}. \qquad \text{(II)}$$

Einsetzen von (II) in (I) ergibt:

$$-\frac{dJ}{dx} = JC \cdot \left\{ \frac{v}{\lambda^4} \cdot \frac{24\pi^3}{1000 \cdot 5} \cdot \left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2} \right]^2 \right\} = JCk'. \qquad \text{(IIIa)}$$

Aus dieser Formel sieht man, dass die Intensität der Streustrahlung bei konstant gehaltener Konzentration an kolloidaler Substanz ($C = \text{const}$) dem mittleren Teilchenvolumen v direkt proportional ist. Ausserdem ändert sie sich umgekehrt mit der 4. Potenz der Wellenlänge; der Ausdruck in eckigen Klammern, der ja eine bei der Formel für die spezifische Refraktion vorkommende Form hat, ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge.

Um nun die scheinbare Absorption durch Streustrahlung $E = -\frac{dJ}{dx}$ mit der durch das BEER-LAMBERTsche Gesetz in der von uns benutzten Form (vgl. vorhergehende Arbeit, Abschn. II; c = Konzentration in Mol/Liter)

$$J = J_0 \cdot 10^{-kcx} \qquad \text{(IVa)}$$

oder differenziert:

$$-\frac{dJ}{dx} = Jc \cdot \frac{k}{0{\cdot}4343} \qquad \text{(IVb)}$$

zu vergleichen, hat man in (IIIa) nur die Molkonzentration $c = \frac{C}{M}$ (M = Molekulargewicht) einzuführen:

$$-\frac{dJ}{dx} = Jc \cdot k'M. \qquad \text{(IIIb)}$$

Vergleicht man (IIIb) mit (IVb), so sieht man, dass dem Extinktionskoeffizienten k der Ausdruck

$$k' \cdot 0{\cdot}4343 = \frac{v}{\lambda^4} \cdot \frac{24 \cdot 0{\cdot}4343 \cdot \pi^3 \cdot M}{1000 \cdot s} \cdot \left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2} \right]^2 = k_{\text{sch}} \qquad \text{(V)}$$

entspricht.

k_{sch} kann also als „scheinbarer Extinktionskoeffizient" aufgefasst werden[1]).

[1]) N. B. nur innerhalb gewisser Grenzen: Der Strahlengang muss bei Trübungsmessungen in den zu vergleichenden Lösungen möglichst identisch sein; man kann daher nicht sehr grosse Schichten mit kleinen vergleichen.

Die Diskussion der von MIE[1]) abgeleiteten allgemeinen Formeln ist kompliziert. Für Teilchen allerdings, deren Radius $r < 1800$ Å ist, wird nur der Ausdruck $\left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2-1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2+2}\right]^2$ in noch verhältnismässig einfacher Weise durch korrigierende Funktionen des Verhältnisses $\frac{\text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}} = \frac{r}{\lambda}$ modifiziert. Eine wesentliche Folge davon ist, dass die lg k_{sch} — lg λ-Kurve, die, wie unten noch näher ausgeführt wird, nach der Formel von RAYLEIGH als Gerade mit der Steigung 4 nach dem Ultraviolett ansteigt, daselbst ein Maximum besitzt, und zwar an einer Stelle, wo die Teilchengrösse in einem für jeden Stoff charakteristischen Verhältnis zur Wellenlänge steht [z. B. bei *Au* ist $\frac{2r}{\lambda} = 0{\cdot}324$[1])].

Der Einfluss der Eigenabsorption der Sole ist in übersichtlicher Weise dadurch gekennzeichnet[2]), dass in die Formel (V) statt des gewöhnlichen Brechungsindex der Kolloidteilchen n_1 der komplexe Brechungsindex $n_1 - i\varkappa = m_1$ (vgl. vorangehende Arbeit, Abschn. II) eingeht. Für physikalisch unendlich kleine, aber absorbierende Teilchen, wird die RAYLEIGHsche Formel dahin geändert, dass statt des Ausdruckes $\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2-1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2+2}$ [Formel (V)] der absolute Betrag von $\frac{\left(\frac{m_1}{n}\right)^2-1}{\left(\frac{m_1}{n}\right)^2+2}$ steht. Wenn dieser Faktor mit der Wellenlänge nicht sehr variiert, bleibt die charakteristische Abhängigkeit der Streustrahlung von der Wellenlänge $\left(\text{prop. } \frac{1}{\lambda^4}\right)$ bestehen; bei Metallen z. B. ist diese Voraussetzung nicht erfüllt; $\varkappa$ hat dieselbe Grössenordnung wie n_1 und ändert sich stark mit der Wellenlänge. Bei den uns interessierenden Silberhalogeniden sind aber die $\varkappa$ 200 bis 1000mal kleiner als bei den Metallen.

Z. B. ist bei 4200 Å für:

Gold	$\varkappa = 1{\cdot}72$,	siehe LANDOLDT-BÖRNSTEIN.
	$n = 1{\cdot}24$ (intrapol),	
Bromsilber	$\varkappa = 3{\cdot}01\ 10^{-3}$ (nach Abschnitt II, Anm. der vorigen Arbeit umgerechnet),	
	$n = 2{\cdot}39$ (extrapoliert),	

Demnach kommt bei unseren Versuchen den $\varkappa$ nur die Bedeutung kleiner, unwesentlicher Korrektionsglieder in der Formel (V) zu.

---

[1]) G. MIE, Ann. Phys. **25**, 377. 1908. [2]) J. C. MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. **203**, 385. 1904. **205**, 237. 1908.

Das gleiche gilt übrigens auch für die bei groben Teilchen mehr hervortretende[1]) diffuse Reflexion. Die Reflexion an einer Grenzfläche ist ja prop. $\frac{(n-1)^2+\varkappa^2}{(n+1)^2+\varkappa^2}$ (Näheres siehe vorige Arbeit III, 4). Ausserdem ändert sich die Reflexion erfahrungsgemäss und nach der Theorie im gleichen Sinn wie die Absorption; an einem Maximum der Absorption befindet sich auch ein Maximum der Reflexion[2]).

Logarithmieren von (V) ergibt:

$$\lg k_{sch} = -4 \lg \lambda + \lg v + K, \qquad \text{(VI)}$$

wobei nach dem Gesagten K nicht merklich von λ abhängt; wählt man als Ordinate $\lg k_{sch}$, als Abszisse $\lg \lambda$, so sollte also nach der Theorie die Absorptionskurve der scheinbaren Extinktion durch Streustrahlung eine nach kurzen Wellen ansteigende Gerade darstellen, wobei der Tangens des Steigungswinkels $= -4$ ist.

Sind unter sonst gleichen Bedingungen die mittleren Teilchenvolumen von zwei Solen etwas verschieden (vgl. den Schluss von Abschn. III), so laufen die zugehörigen Extinktionskurven parallel, und ihre Ordinaten differieren um den konstanten Wert $\lg v_1 - \lg v_2$ [vgl. Formel (V)]. Umgekehrt darf man aus dem vollkommenen Zusammenfallen der Extinktionskurven zweier Sole ohne Eigenabsorption auf gleiches mittleres Teilchenvolumen schliessen.

Da auf Grund der Voruntersuchungen (Abschn. III) je ein Paar Sole (Silberkörper und Bromkörper) von gleichem oder angenähert gleichem mittlerem Teilchenvolumen bereitgestellt werden können, müssten, wenn keine Differenzen in den Eigenabsorptionen vorhanden wären, die Extinktionskurven ($\lg k_{sch}$ gegen $\lg \lambda$) zusammenfallen oder höchstens um einen kleinen konstanten Betrag $\left(\lg \frac{v_1}{v_2}\right)$, der von einer etwaigen kleinen Differenz der mittleren Teilchenvolumen herrührt, in vertikaler Richtung parallel verschoben sein. Andere Differenzen sind auf Unterschiede in der Eigenabsorption der Sole zurückzuführen.

V. Die Extinktionskurven des Silberkörpers und des Bromkörpers.

Für drei unabhängige Versuche wurden die stabilsten Kolloidpaare in der Weise hergestellt, wie auf S. 333 beschrieben wurde. Da man, wie dort gesagt, eine Angleichung der Korngrössen der Paare nur angenähert erreichen kann, wurde, um möglichst bei einer der

[1]) Vgl. G. Mie, loc. cit. [2]) Siehe z. B. D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes. Kap. V. Leipzig 1913.

Versuchsreihen vollkommen gleiche Korngrösse zu erhalten, mit den Aufnahmen zu etwas verschiedenen Zeiten begonnen (vgl. Fig. 4 und zugehörigen Text), und zwar:

bei Versuchsreihe I etwa 12 Stunden
„ „ II „ 13 „
„ „ III „ 16 „

nach der Herstellung der Sole.

Die Absorptionsmessungen wurden mit der in der voranstehenden Arbeit[1]) beschriebenen Apparatur ausgeführt. In die Vergleichsküvette wurde zur Eliminierung der Absorption des NO_3-Ions (Ag- und K-Ion absorbieren im nahen Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet nicht) die gleichen, für die Herstellung des Silberkörpers bzw. Bromkörpers benötigten Mengen $AgNO_3$-Lösung zugegeben.

Die Aufnahmen wurden bei der ersten Versuchsreihe mit einer Schichtdicke von 3 cm, bei der zweiten und dritten mit einer Schichtdicke von 2 cm gemacht. Es wurden hierfür die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Küvetten verwendet. Vorversuche zeigten, dass man die kolloidalen Lösungen nicht länger als etwa 10 Minuten der Belichtung des Eisenbogens aussetzen darf, da sonst eine kleine Erhöhung der Extinktionswerte (bzw. Verschiebung der Kurven nach Rot) eintritt. Nach einer Gesamtbelichtung von höchstens 4 Minuten wurden daher die Lösungen in den Küvetten erneuert.

Die Messresultate der drei Versuchsreihen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 (am Schluss der Arbeit) und in den Kurven (Fig. 5a, b, c) enthalten.

Die Konzentration c ist (siehe Herstellung der Sole)

$$\text{für den Silberkörper: } c = \frac{1}{20} \cdot \frac{5}{265} = \frac{1}{1060},$$

$$\text{für den Bromkörper: } c = \frac{1}{20} \cdot \frac{5}{260 \cdot 2} = \frac{1}{1041}.$$

In den Tabellen bedeutet + in der Kolonne für S Kontrollaufnahme ohne Sektor und Küvetten, zur Prüfung auf richtige Zentrierung des Strahlenganges; sie hat durch das ganze Spektrum gleiche Schwärzung für die entsprechenden Linien des Doppelspektrums aufzuweisen.

Zum Beweis, dass 4 Minuten langes Belichten der Sole noch keinen wesentlichen Einfluss auf ihre Extinktion hat, wurden während einer Aufnahmenserie Aufnahmen mit 4 Minuten lang vorbelichteten Lösungen gemacht. Wie man aus der Tabelle 2 sieht, deckt sich beim Silberkörper die betreffende Aufnahme (Nr. 4) mit der vorhergehen-

[1]) Hans Fromherz, Z. physikal. Chem. B. 1, 301. 1928.

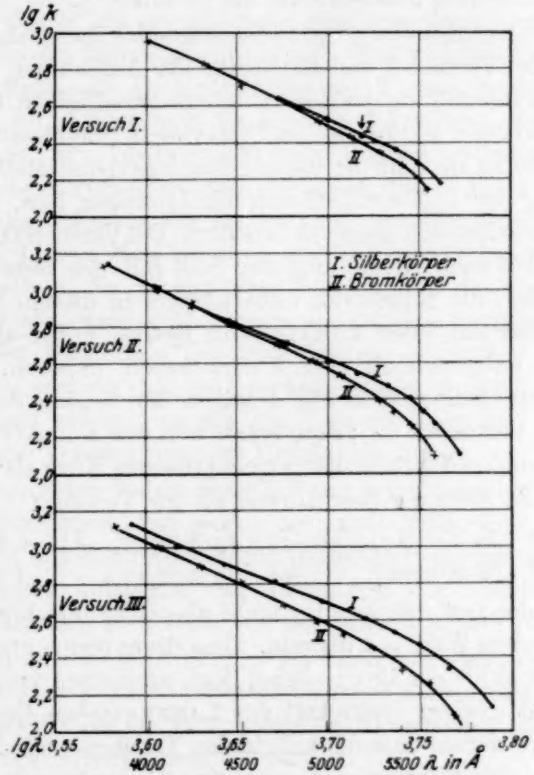
den, mit frischer Lösung gemachten (Nr. 3) und diejenige des Bromkörpers (Nr. 18) fällt nicht aus der Kurve der Versuchsserie (Fig. 5a, Punkt mit Pfeil gekennzeichnet) heraus.

Am Schluss jeder mit den einzelnen Lösungen ausgeführten Aufnahmenserie wurde noch einmal eine Aufnahme (Kontrollmessung) gemacht, bei der dieselbe Sektoröffnung angewandt wurde, wie bei einer der ersten Aufnahmen der betreffenden Serie, um nachzukontrollieren,

Fig. 5a.

Fig. 5b.

Fig. 5c.



ob sich innerhalb dieser Zeit (etwa 1 bis 2 Stunden) die Extinktion der Lösung, also ihr Koagulationsgrad, verändert hat. Wie man aus den Tabellen 2 und 3 sieht, war das beim Bromkörper nicht der Fall (vgl. Tabelle 2, Nr. 17 und 27: Diff. $\lambda = +6$ Å; Tabelle 3, Nr. 18 und 28: Diff. $\lambda = -2$ Å); beim Silberkörper war entsprechend seiner geringeren Stabilität eine kleine, gegenüber der grossen Differenz (etwa 200 Å) zwischen Silber- und Bromkörper nicht ins Gewicht fal-

lende Veränderung zu bemerken (Tabelle 2, Nr. 3 und 14: Diff. $\lambda = +15$ Å; Tabelle 3, Nr. 3 und 14: Diff. $\lambda = +12$ Å).

In den Kurven der Fig. 5 ist als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten (der also ausser durch die Eigenabsorption auch durch die Streustrahlung bedingt ist) aufgetragen; als Abszisse wurde aus den in Abschn. IV auseinandergesetzten Gründen der Logarithmus der Wellenlänge gewählt [zur übersichtlichen Darstellung in 10mal grösserem Massstab als die Ordinate[1])].

Aus den Kurven (Fig. 5) ist folgendes zu ersehen:

1. Bei Versuch I und II (Beginn der Aufnahmen 12 bzw. 13 Stunden nach Herstellung der Sole) fallen die geradlinigen Teile der Kurvenpaare von etwa 4420 Å bis ins Ultraviolett (die Messungen reichen bis etwa 3800 Å) zusammen; unsere colorimetrische Methode für die Angleichung der Lichtextinktionen der Lösungen bzw. angenähert ihrer Korngrösse hat sich demnach bewährt. Bei Versuch III, bei dem ja erst 16 Stunden nach Herstellung der Sole mit den Messungen begonnen wurde, liegt die Kurve des Silberkörpers in diesem Gebiet durchweg etwas, aber um einen konstanten Betrag, höher als die des Bromkörpers, entsprechend den Vorversuchen (Abschn. III. 4.; die gestrichelten Ordinaten in Fig. 4 zeigen den Beginn der Messungen bei den drei Versuchen an); dort besass von den Kolloidpaaren nach mehr als 14 Stunden der Silberkörper ein grösseres Korn als der Bromkörper.

2. Die Steigung der Kurven ist für Versuch:

I. 4·4 (*Ag*-Körper) II. 4·2 (*Ag*-Körper) III. 4·4 (*Ag*-Körper)
4·5 (*Br*-Körper), 4·4 (*Ag*-Körper), 4·6 (*Br*-Körper),

stimmt also fast mit dem für nicht absorbierende Lösungen geltenden theoretischen Wert $=4$ überein. Dass die experimentellen Werte etwas grösser sind als der theoretische, liegt, abgesehen von Versuchsfehlern und nicht exakter Gültigkeit des LAMBERTschen Gesetzes für solche Sole, wohl daran, dass die kolloidalen Teilchen endliche Grösse haben, und dass das Silberbromid auch eine Eigenabsorption aufweist.

Diese Resultate zeigen, dass der auf die Streustrahlung zurückführbare Extinktionsteil die Eigenabsorption der betrachteten Kolloide und die Unterschiede derselben im Ultraviolett bedeutend überwiegt. Gross können etwaige Differenzen der Absorption der beiden

[1]) Bei dieser Kurvendarstellung müsste wegen des 10mal grösseren Massstabes der Abszisse die Steigung der Kurven, wenn die Extinktion allein von der Streustrahlung herrührte, nicht 4:1 (vgl. Abschn. IV), sondern 4:10 sein.

Körper in diesem Gebiet jedenfalls nicht sein, denn sonst würden die Kurvenäste nicht beide linear und parallel sein, und ihre Steigung würde nicht fast den theoretischen Wert für nicht absorbierende Kolloide $=4$ besitzen. Kleine Differenzen in der Absorption werden übrigens infolge des nivellierenden[1]) Einflusses der vorherrschenden Streustrahlung weitgehend ausgeglichen.

3. Im sichtbaren Gebiet, von 4500 Å an, krümmen sich die Kurven nach unten und werden immer steiler, was auf eine, und zwar ziemlich starke, durch die nivellierende Streustrahlung etwas verwischte Minderung der Eigenabsorption nach dem Sichtbaren zu hinweist. Von der Stelle, wo die Krümmung der Kurven beginnt, also von etwa 4500 Å ab, decken sich die Kurven des Silber- und Bromkörpers nicht mehr, bzw. bleiben nicht mehr parallel, vielmehr ist die Extinktion des Silberkörpers durchweg grösser als die des Bromkörpers; und zwar steigt die Differenz der Logarithmen der Extinktion $\Delta \lg k$ z. B. bei Versuch II von Null bei etwa 4000 Å bis $\Delta \lg k = 0{\cdot}178$ bei 5740 Å (vgl. Tabelle 2, Nr. 12 und 26). Hier ist also die Extinktion des Silberkörpers um etwa 51% grösser als die des Bromkörpers[2]). Die Erhöhung der Extinktion des Silberkörpers gegenüber der des Bromkörpers kann auch als eine Verschiebung seiner Absorptionskurve nach Rot angesehen werden, wie aus Fig. 5 zu erkennen ist. Bei Versuch II beträgt die Verschiebung im Mittel etwa 200 Å.

Diese Zahlenangaben haben natürlich nur orientierenden Charakter, denn die Verhältnisse sind wegen der zusätzlichen und nivellierenden Extinktion durch Streustrahlung wesentlich von den speziellen Versuchsbedingungen abhängig, vor allem von der Teilchengrösse (Oberflächenentfaltung), aber auch von der Adsorptionsdichte.

Damit ist ein den Sensibilisierungsversuchen[3]) entsprechender optischer Effekt an Hand der Absorptionsspektren nachgewiesen; denn auch dort wurde eine bis ins Rot reichende Erweiterung der Lichtempfindlichkeit des Silberkörpers festgestellt.

Auf Grund der beschriebenen Resultate kann es somit als sicher

---

[1]) Diese durch die Streustrahlung bewirkte Nivellierung ist so gross, dass z. B. bei der beiläufig durchgemessenen Absorptionskurve von Eosin, adsorbiert an Bromsilbersol, ein zwischen zwei steilen Maxima befindliches Minimum der Absorptionskurve der reinen Eosinnatriumlösung bei 3260 Å fast vollständig ausgefüllt wurde.
[2]) In der Arbeit von Fajans, Fromherz und Karagunis, loc. cit., steht S. 552, Zeile 4 von unten versehentlich 17% statt richtig 38% für die Wellenlänge 5600 Å.
[3]) K. Fajans, W. Frankenburger und W. Steiner, loc. cit.

angesehen werden, dass bei der photochemischen Sensibilisierung des Bromsilbers durch Silberionen neben der chemischen Acceptorwirkung dieser Ionen auch die Beeinflussung des Primärvorgangs, nämlich der Lichtabsorption, eine Rolle spielt. Dabei unterscheidet sich die bei bindemittelfreien Niederschlägen bis ins Rot reichende optische und spektrale Sensibilisierung durch diese Ionen sehr wesentlich von der durch Farbstoffe bedingten. Während das Sensibilisierungsgebiet der letzteren nahe mit ihrem Absorptionsgebiet übereinstimmt, absorbieren die farblosen Silberionen selbst erst im entfernteren Ultraviolett.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren beschrieben für relativen Messungen des Koagulationsgrades von bindemittelfreien Silberbromidhydrosolen an Hand der in diesen stattfindenden Streuung des Lichtes. Das Verfahren wurde angewandt zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Koagulation und dessen Abhängigkeit von dem Überschuss an Silber- bzw. Bromionen in der Lösung zwecks Angleichung der Teilchengrössen des Silber- und Bromkörpers.

2. Es wurde das Absorptionsspektrum von mit Silberionen und mit Bromionen beladenem Silberbromid von annähernd gleicher Teilchengrösse gemessen und eine Erhöhung der Extinktion für den Silberkörper im Gelb und Grün gegenüber dem Bromkörper festgestellt; diese Erhöhung kommt einer Verschiebung der Absorptionskurve des Silberkörpers um etwa 150 Å bis 200 Å nach längeren Wellen gleich.

3. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, nach welchen die photochemische Allgemeinempfindlichkeit von Silberbromid durch adsorbierte Silberionen erhöht und seine spektrale Empfindlichkeit nach langen Wellen hin erweitert wird.

Messergebnisse.

Es bedeutet:

S = die Sektoröffnung in Grad,

T = die Belichtungszeit in Minuten oder Sekunden,

$\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ = die Extinktion,

k = den Extinktionskoeffizienten,

λ = die Wellenlänge in Ångström,

Strich zwischen den Aufnahmen bedeutet Lösungswechsel.

Tabelle 1 zu Versuch I. Kurven Fig. 5a. Schichtdicke 3·0107 cm.

Nr.	S	T	lg ε	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
			Ag-Körper; $c = \frac{1}{1060}$ Mol/Liter $AgBr$				
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	
2	1	4 Min.	0·929—1	2·954	3997	3·6017	
3	4	3 Min.	0·812—1	2·837	4288	3·6322	Lösung noch 4 Min belichtet, zus. also 7 Min.
4	4	3 „	0·812—1	2·837	4288	3·6322	
5	10	2 Min.	0·713—1	2·738	4488	3·6520	
6	20	1 Min.	0·620—1	2·645	4707	3·6727	
7	40	40 Sek.	0·501—1	2·526	5006	3·6995	
8	60	40 Sek.	0·412—1	2·437	5230	3·7185	
9	80	30 „	0·336—1	2·361	5459	3·7371	
10	100	30 Sek.	0·267—1	2·292	5611	3·7490	
11	140	20 „	0·134—1	2·159	—	—	
12	+	3 „	—	—	—	—	
			Br-Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter $AgBr$				
13	+	3 Sek.	—	—	—	—	
14	4	3 Min.	0·812—1	2·829	4288	3·6322	
15	10	2 Min.	0·713—1	2·730	4495	3·6527	
16	20	1 „	0·620—1	2·637	—	—	misslungen
17	40	40 Sek.	0·501—1	2·518	4957	3·6952	
18	60	40 „	0·412—1	2·429	5169	3·7134	4 Min. vorbelichtet
19	80	30 Sek.	0·336—1	2·353	5360	3·7292	
20	100	30 „	0·267—1	2·284	5500	3·7404	
21	140	20 „	0·134—1	2·151	(5763)	3·7606	
22	20	1 Min.	0·620—1	2·637	4725	3·6744	Kontrollmessung

Tabelle 2 zu Versuch II. Kurven Fig. 5b. Schichtdicke 2·0110 cm.

Nr.	S	T	lg ε	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
			Ag-Körper; $c = \frac{1}{1060}$ Mol/Liter $AgBr$				
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	
2	1	4 Min.	0·104	3·129	3806	3·5805	
3	4	2 Min.	0·988—1	3·013	4031	3·6054	
4	10	2 „	0·889—1	2·914	4228	3·6261	
5	20	1 Min.	0·795—1	2·820	4427	3·6461	
6	40	30 Sek.	0·676—1	2·701	4766	3·6781	
7	60	40 „	0·587—1	2·612	5015	3·7003	
8	80	40 Sek.	0·512—1	2·537	5205	3·7164	
9	100	40 „	0·442—1	2·467	5415	3·7336	
10	120	40 „	0·375—1	2·400	5576	3·7459	
11	140	60 Sek.	0·309—1	2·334	5659	3·7527	
12	160	90 „	0·243—1	2·268	5742	3·7591	
13	208	90 „	0·073—1	2·098	5930	3·7730	
14	4	2 Min.	0·988—1	3·013	4046	3·6070	Kontrollmessung

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ε	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
			Br-Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter *AgBr*				
15	+	3 Sek.	—	—	—	—	
16	1	4 Min.	0·104	3·121	3780	3·5775	
17	4	2 Min.	0·988—1	3·005	4049	3·6073	
18	10	2 „	0·889—1	2·906	4225	3·6258	
19	20	1 „	0·795—1	2·812	4447	3·6481	
20	40	20 Sek.	0·676—1	2·693	4717	3·6737	
21	60	40 „	0·587—1	2·604	4930	3·6928	
22	80	40 „	0·512—1	2·529	5098	3·7074	
23	120	40 „	0·375—1	2·392	5360	3·7291	
24	140	1 Min.	0·309—1	2·326	5455	3·7368	
25	100	1·5 „	0·243—1	2·260	5580	3·7466	
26	208	1·5 „	0·073—1	2·090	5740	3·7589	
27	4	2 Min.	0·988—1	3·005	4055	3·6080	Kontrollmessung
28	+	3 Sek.	—	—	—	—	

Tabelle 3 zu Versuch III. Kurven Fig. 5c. Schichtdicke 2·0110 cm.

Nr.	S	T	lg ε	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
			Ag-Körper; $c = \frac{1}{1060}$ Mol/Liter *AgBr*				
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	
2	1	4 Min.	0·104	3·129	3910	3·5922	
3	4	2 Min.	0·988—1	3·013	4143	3·6173	
4	10	2 „	0·889—1	2·914	4395	3·6430	
5	20	1 Min.	0·795—1	2·820	4697	3·6701	
6	40	30 Sek.	0·676—1	2·701	4970	3·6964	
7	60	40 „	0·587—1	2·612	5250	3·7202	
8	80	40 „	0·512—1	2·537	5445	3·7360	
9	100	40 „	0·442—1	2·467	5612	3·7491	
10	120	40 „	0·375—1	2·400	—	—	misslungen
11	140	1 Min.	0·309—1	2·334	etwa 5810	3·7646	
12	160	1 „	0·243—1	2·268	—	—	
13	208	1 „	0·073—1	2·098	—	—	
14	4	2 Min.	0·988—1	3·013	4155	3·6186	Kontrollmessung
15	+	3 Sek.	—	—	—	—	
			Br-Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter *AgBr*				
16	+	3 Sek.	—	—	—	—	
17	1	4 Min.	0·104	3·121	3834	3·5836	
18	4	2 Min.	0·988—1	3·005	4048	3·6072	
19	10	2 „	0·889—1	2·906	4271	3·6305	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ε	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
			Br-Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter $AgBr$				
20	20	1 Min.	0·795—1	2·812	4490	3·6522	
21	40	30 Sek.	0·676—1	2·693	4707	3·6727	
22	60	40 „	0·587—1	2·604	4939	3·6939	
23	80	40 „	0·512—1	2·529	5107	3·7082	
24	120	40 „	0·375—1	2·392	5302	3·7244	
25	140	1 Min.	0·309—1	2·326	5497	3·7401	
26	160	1 „	0·243—1	2·260	5686	3·7550	
27	208	1 „	0·073—1	2·090	etwa 5860	3·7679	
28	4	2 Min.	0·988—1	3·005	4046	3·6076	Kontrollmessung
29	+	3 Sek.	—	—	—	—	

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. Fajans, der die vorliegende Untersuchung angeregt und in vielfacher liebenswürdiger Weise gefördert hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch die Überlassung von Apparaten und die Zuwendung von Mitteln an Herrn Prof. Fajans die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin der I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. Agfa für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen[1]).

Von

H. Fromherz und G. Karagunis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

Inhaltsübersicht.

Anschliessend an die voranstehende Arbeit wurde die Absorption von eigens hergestellten Bromsilbergelatineemulsionen auf Spiegelglasplatten gemessen, die *Ag-*, *Br-* oder *Tl*-Ionen adsorbiert enthielten. Es wurde die spektrale photochemische Empfindlichkeit dieser Emulsionsplatten untersucht.

In der vorangehenden Arbeit[2]) wurde die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilber durch adsorbierte Ionen an bindemittelfreien Bromsilberhydrosolen untersucht, da bei den in der photographischen Technik gebräuchlichen Bromsilbersolen in Gelatine als Dispersionsmittel (sogenannte Emulsionen) ein möglicherweise störender, optischer Einfluss der Gelatine zu befürchten war. Diese Emulsionen zeichnen sich jedoch, im Gegensatz zu den bindemittelfreien wässerigen Solen, infolge der Schutzwirkung der Gelatine durch die Konstanz der Korngrösse aus. Es war daher wünschenswert, die erhaltenen Resultate noch an diesem System zu prüfen. Hier bereitet aber die Lichtempfindlichkeit und die Erzeugung einer gleichmässigen Schichtdicke der Emulsionen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

I. Vorbereitung der Messungen.

Die Verwendung fertiger photographischer (Bromsilber-)Platten war nicht möglich, da diese *AgCl*, *AgJ* und noch andere störende Zusätze enthalten, und da ihre dicken Emulsionsschichten eine viel zu

---

[1]) Ein kurzer Überblick über die Versuche dieser und der voranstehenden Arbeit wurde auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft zu Dresden gegeben (K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, Z. Elektrochem. **35**, 548. 1927).

[2]) H. Fromherz, Z. physikal. Chem. B. **1**, 324. 1928.

grosse Extinktion besitzen. Wir stellten uns daher eigens Bromsilbergelatineemulsionen her; diese wurden auf Glasplatten gegossen und Teile davon mit Lösungen von Salzen, deren Einfluss untersucht werden sollte, getränkt. Durch Vorversuche wurde die den Sektoröffnungen der Apparatur[1]) angepasste Konzentration und Schichtdicke, sowie die geeignete Herstellungsmethode der auf Spiegelglasplatten (15×34 cm) gegossenen Emulsion ermittelt. Die Planarität der Spiegelglasplatten kann auf 0·5 μ garantiert werden[2]). Infolge der Lichtempfindlichkeit der Platten war damit zu rechnen, dass während oder mindestens nach jeder etwa 0·5 bis 3 Minuten dauernden Aufnahme die dem Lichtstrahl ausgesetzte Plattenstelle verschoben werden muss; eine genau definierte Schichtdicke des Gusses war also eine notwendige Bedingung.

Für die Messungen erschien es angebracht, auf eine grosse Platte die Emulsion als „Neutralkörper" aufzugiessen, d. h. bei der Herstellung der Emulsion äquivalente Mengen Silbernitrat und Kaliumbromid zu verwenden[3]) und zur Darstellung des Bromkörpers bzw. Silberkörpers Teile der danach zerschnittenen Platte dieses „Grundkörpers" mit *KBr*-Lösung bzw. mit Silbersalzlösung zu tränken; dadurch wurden vergleichbare Verhältnisse geschaffen, vor allem konnten wir von vornherein mit Gleichheit der Teilchengrösse rechnen.

Zur Eliminierung der Reflexion und Absorption von Glas und Gelatine wurde bei den Messungen in den Vergleichsstrahl eine Glasplatte eingeschaltet, auf welche eine der Emulsionsplatte entsprechende Schicht von reiner Gelatinelösung gegossen war. Für die Vergleichsmessungen des *Ag*-Körpers mit dem *Br*-Körper war dies nicht nötig, aber für den angenäherten Vergleich der Extinktionskurven mit denen

---

[1]) Siehe die Beschreibung der Apparatur für die Absorptionsmessungen: H. Fromherz, Z. physikal. Chem. B. 1, 301. 1928. [2]) Anfangs wurden die Emulsionen auf zu photographischen Zwecken benutzten Glasplatten gegossen. Grosse, ganz regellose Schwankungen der Resultate, die weit ausserhalb der Fehlergrenze der Methode lagen, liessen jedoch in erster Linie auf ungleiche Ausbildung der Schichtdicke schliessen. Da die Schichtdicke der aufgegossenen und getrockneten Gelatineemulsionen etwa 20 μ betrug, musste sich ein Abweichen der Glasplatten von der Planarität um etwa 2 bis 10 μ, was bei photographischen Platten im Bereich der Möglichkeit liegt, empfindlich störend bemerkbar machen. [3]) Ob hierbei wirklich ein Neutralkörper erhalten wird, ist für unsere Vergleichsmessungen unwesentlich; vermutlich liegt in diesem Grundkörper wegen der grösseren Adsorbierbarkeit des Halogenions im Vergleich zum Silberion ein Bromkörper vor; vgl. auch die Versuche an *AgJ* von E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Chem.

der bindemittelfreien Sole musste man die störende Reflexion und Absorption vom Glas möglichst eliminieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Messungen auf folgende Weise vorbereitet:

Zur Herstellung der Emulsion wurden 2·25 g Gelatine (Golddruck, Kahlbaum) in 30 cm^3 $^1/_{20}$ mol. KBr-Lösung zur Quellung, dann auf einer elektrischen Heizplatte durch Erwärmen auf 40° zum Schmelzen gebracht; bei dieser Temperatur wurden hierauf zu dieser Schmelze bei schwachem gelbem Licht tropfenweise aus einer Bürette 30 cm^3 einer zimmerwarmen $^1/_{20}$ mol. $AgNO_3$-Lösung unter Schütteln zufliessen gelassen. Die weitere Behandlung erfolgte in dunkelrotem Licht. Die kolloidale Lösung wurde in eine eisgekühlte Porzellanschale gegossen; nach 2 Stunden war die Masse zu einer Gallerte erstarrt. Sie wurde mit einem Spatel in kleine Stücke zerteilt; in einem Becherglas wurden aus diesen Stücken mit destilliertem Wasser die Salzbestandteile ausgewaschen, bis nach etwa 24 Stunden bei mehrmaligem Wasserwechsel das Waschwasser und die Emulsion mit Diphenylamin + Schwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gab.

Um eine gleichmässige Schichtdicke für die ganze Platte zu erhalten, wurde mittels eines Nivelliergestelles und einer empfindlichen Wasserwage, die peinlichst gesäuberte und staubfreie Spiegelglasplatte in eine genau horizontale Lage gebracht. Das Nivelliergestell bestand aus drei Stellschrauben (analog wie bei einer Analysenwage), auf welchen eine dreieckige Glasplatte ruhte. Auf diese kam dann die für den Guss bestimmte Platte zu liegen.

Die Spiegelglasplatten wurden am Rande schräg rauh abgeschliffen; dadurch war es möglich, eine grössere Flüssigkeitsmenge auf die Platte zu bringen, was insofern von Bedeutung war, als man infolgedessen die geschmolzene Emulsion für das Giessen soweit mit Wasser verdünnen konnte, dass sie dadurch leichtflüssig wurde.

Für das Giessen einer Platte (bei rotem Licht) wurden 35 cm^3 der geschmolzenen Emulsion mit 30 cm^3 Wasser verdünnt; die 65 cm^3 der 40° warmen Lösung wurden dann aus einer vorgewärmten Pipette vorsichtig auf die genau nivellierte Spiegelglasplatte (15 × 34 cm) gegossen. Die Lösung ist so leichtflüssig, dass sich ohne weiteres eine glatte Oberfläche einstellt; erst nach etwa 15 Minuten beginnt die Masse zu erstarren. In gleicher Weise wurde die entsprechende Vergleichsplatte mit reiner Gelatinelösung hergestellt.

Die staubhaltige Luft des Laboratoriums machte es unmöglich, die gegossene Platte an der freien Luft zu trocknen. Beschleunigung des Trocknens durch Anblasen mit einem Ventilator hätte wegen der Erschütterungen die Ausbildung einer ungleichmässigen Schichtdicke zur Folge gehabt. Um rasches, gleichmässiges und staubfreies Trocknen zu erreichen, wurde deshalb sofort nach dem Giessen über das Nivelliergestell samt Platte eine grosse Halbkugel aus Glas (Durchmesser 50 cm) gestülpt und auf Watte gelagert. Die Glasglocke hatte oben eine runde Öffnung; durch sie wurde von innen nach aussen das Rohr eines „Fönapparates" gesteckt. Dieser saugte die Luft in der Glocke an und bliess sie durch das Rohr nach aussen. Vom unteren Rand der Glocke her drang durch das Wattelager gleichmässig von allen Seiten filtrierte Luft nach, wodurch eine Erschütterung des anfangs flüssigen Gusses verhindert wird. Die Platte ist in etwa 6 Stunden trocken. Unterbrechungen des Trocknungsprozesses oder Temperaturschwankungen während desselben wurden tunlichst vermieden, da sie leicht ungleiche Ausbildung der Schicht verursachten. Ein Teil der Streifen des Grundkörpers wurde 1 Minute lang in eine etwa $^1/_{20}$ mol. Silberperchloratlösung getaucht, $^1/_2$ Minute lang in destilliertem Wasser abgespült und wieder in der oben beschriebenen Weise getrocknet; (in konzentrierten Lösungen löst sich die Gelatine zu leicht vom Glas ab; in zu konzentrierten Lösungen von Kaliumbromid findet deutliche Trübung in der Emulsion statt). Silberperchloratlösung (hergestellt aus $Ag_2CO_3 + HClO_4$-Lösung) wurde an Stelle von Nitrat verwendet, um die eventuell störende Nitratabsorption zu umgehen, da Perchlorat in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht absorbiert.

II. Die Absorptionsmessungen am Silberkörper und am Bromkörper.

Um während der Messungen die lichtempfindlichen Plattenstreifen nur an den unbedingt zur Aufnahme nötigen Stellen dem Licht auszusetzen, und um sie während einer Aufnahme stetig durch den Lichtstrahl schieben zu können, musste in folgender Weise vorgegangen werden: Die gegossene Platte wurde in 15 cm lange und 3 cm breite Streifen zerschnitten. Als Behälter für sie wurde eine zweiteilige Holzkassette angefertigt, in deren oberen Teil die Emulsionsplatte, in deren unteren Teil die Vergleichsplatte eingelegt werden konnte; die Kassette wurde unmittelbar hinter der Kondensorlinse in den Strahlengang gebracht; in der Mitte des oberen und unteren Teiles der Kassettenwände befanden sich dem Durchmesser des wirksamen Strahlenbündels

(11·3 × 4 mm) entsprechende Öffnungen von 15 × 7 mm; nur dieses Gebiet war dem Licht ausgesetzt. Die Kassette war 32 cm lang, so dass die Plattenstreifen ihrer ganzen Länge nach in ihr verschiebbar waren; Dicke und Höhe der Kassette waren so bemessen, dass man diese Verschiebung leicht, aber mit guter Führung bewerkstelligen konnte. Die Kassette wurde in den Strahlengang fest eingespannt und die Streifen wurden durch einen Spalt von oben in dieselbe eingeführt (bei rotem Licht); sie konnten während der Aufnahmen mittels eines Drahtes oder eines angeklebten Fadens verschoben werden.

Da Plattenstreifen, die selbst nur kurze Zeit (20 bis 30 Sekunden) im Strahlengang der Apparatur dem Lichte ausgesetzt waren, eine deutliche Farbvertiefung aufwiesen, und zwar nicht nur in der Aufsicht, wo sie erfahrungsgemäss mit dem Auge weit eher zu erkennen

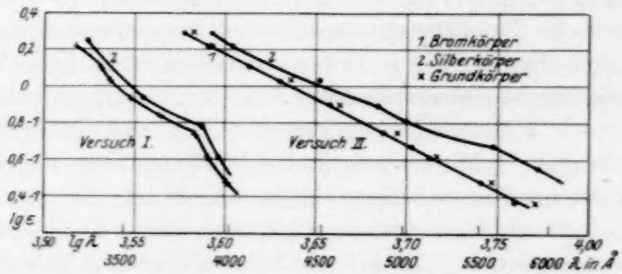


Fig. 1a. Fig. 1b.

waren, sondern auch in der Durchsicht, wurden die Plattenstreifen während der Aufnahme so schnell verschoben (etwa 5 cm pro Minute), dass mit dem Auge, das bekanntlich empfindlicher als die photographische Platte ist, in der Durchsicht keine Veränderung der vom Licht getroffenen Stellen gegenüber den unbelichteten Stellen, in der Aufsicht nur noch eine schwache Andeutung der belichteten Stellen zu bemerken war.

Es wurden in den Versuchsreihen zur Kontrolle der Konstanz der Schichtdicke Aufnahmen mit derselben Sektoröffnung, aber verschiedenen Streifen einer Platte gemacht und ausserdem der Einfluss der Verschiebungsgeschwindigkeit auf die Extinktion untersucht.

Die Messresultate der Versuchsserien I und II sind in den Kurven der Fig. 1a und 1b und in den zugehörigen Tabellen 1 und 2 (am Schluss der Arbeit) enthalten. Für die Kurven ist als Abszisse der Logarithmus der Wellenlänge, als Ordinate der Logarithmus der Ex-

tinktion ε ($\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J} = kcd$) aufgetragen[1]). In den Tabellen ist die Belichtungszeit der Aufnahmen T in Minuten oder Sekunden, die verwendeten Sektoröffnungen S in Grad angegeben.

In Versuch I wurde von einem Teil der Streifen unmittelbar ihre Extinktionskurve aufgenommen („Grundkörper"); ein anderer Teil kam erst zur Messung, nachdem er, wie oben beschrieben, mit $AgClO_4$ getränkt war (Silberkörper).

Aus den Kurven für Versuch I ist folgendes zu ersehen (Fig. 1a):

1. Die Schichtdicke ist hier in der Tat genügend gleichmässig; das beweisen sowohl der glatte Verlauf der Kurven, als auch die übereinstimmenden Werte der Kontrollaufnahmen, die stets mit der Sektoröffnung von 20° an verschiedenen Streifen und an verschiedenen Stellen der Streifen ausgeführt wurden (vgl. die λ-Werte von Tabelle 1, Nr. 2, 8, 12 und 16; Schwankung $\pm$ 10 Å).

2. Die Extinktionskurve des Silberkörpers zeigt eine gleichmässige Erhöhung der Extinktion um $\Delta \lg \varepsilon = 0{\cdot}065$; $\Delta \varepsilon = 17\,\%$, was einer Verschiebung der Extinktionskurve des Silberkörpers um etwa 60 Å nach längeren Wellen gegenüber der des Grundkörpers in dem Gebiet von 3400 Å bis 4000 Å gleichkommt (vgl. Fig. 1a und Tabelle 1, z. B. Nr. 9 und 24: Diff. 59 Å; Nr. 15 und 26: Diff. 59 Å). Die ziemlich feine Korngrösse dieser Emulsion war die Ursache, dass mit den zur Verfügung stehenden Sektoröffnungen gerade dieses Spektralgebiet der Messung zugänglich war; die dünnen Glasplatten waren hierfür noch gut lichtdurchlässig.

Man könnte jedoch wegen der Gleichmässigkeit der Erhöhung der Kurve (Parallelverschiebung) einwenden, dass diese Erhöhung auf eine Koagulation, also Kornvergrösserung zurückzuführen sei, hervorgerufen durch das Tränken des Grundkörpers mit Salzlösung, also hier $AgClO_4$-Lösung.

Zur Begegnung dieses Einwands und zur Reproduktion der Befunde diente Versuch II mit einer neuen Emulsion. Durch etwas längeres Stehen der Emulsion bei 40° wurde erreicht, dass die

[1]) Wegen der Wahl des Logarithmus der Wellenlänge als Abszisse vgl. voranstehende Arbeit S. 340 und Abschn. IV. Als Ordinate wurde der Logarithmus der Extinktion, nicht der des Extinktionskoeffizienten aufgetragen, weil die Konzentration c von $AgBr$ in der Emulsion durch das Auswaschen, infolge der unkontrollierbaren Wasseraufnahme durch geringe Quellung und durch Weglösen kleiner Mengen Gelatine mit kolloidalem $AgBr$ nicht ganz genau bestimmt ist.

Emulsion grobkörniger aus fiel. Streifen des Grundkörpers wurden in $^1/_{20}$ mol. $AgClO_4$- und KBr-Lösung eingetaucht. Ausserdem wurden noch Streifen mit etwa $^1/_{20}$ mol. $NaClO_4$-Lösung getränkt zur Feststellung einer eventuellen Koagulation durch die Salzlösungen; denn optische Effekte analog denen der adsorbierten *Ag*- und *Br*-Ionen waren bei $NaClO_4$ nicht zu erwarten.

Aus der Tabelle 2 bzw. der Fig. 1b geht nun hervor:

1. Tränken mit $NaClO_4$-Lösung hat keinen Einfluss auf die Extinktionskurve des Grundkörpers; eine Koagulation dadurch findet also nicht statt (vgl. die Aufnahmen mit gleichen Sektoröffnungen: Tabelle 2, Nr. 10 und 67: Diff. der Wellenlänge 0 Å; Nr. 17 und 65: Diff. 7 Å (innerhalb der Fehlergrenze dieser Versuche)]. Tränken mit $^1/_{20}$ mol. KBr-Lösung bewirkt sogar, wie aus Fig. 1b[1]) ersichtlich, nicht eine Zunahme, sondern eine Abnahme der Extinktion gegenüber dem Grundkörper (vgl. auch Tabelle 2, z. B. Nr. 4 und 41, $\Delta\lambda = -48$ Å; Nr. 11 und 54, $\Delta\lambda = -55$ Å). Dass schliesslich die *Ag*-Ionen, die ja das $AgBr$ aufladen, in der kleinen angewandten Konzentration koagulierend wirken, ist höchst unwahrscheinlich. Damit ist der obige Einwand entkräftet.

2. Wenn man die Streifen während einer Aufnahme gar nicht verschiebt, ist unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Belichtung von 20 bis 60 Sekunden die Stelle gleicher Schwärzung etwa 20 Å bis 30 Å nach längeren Wellen verschoben, gegenüber derjenigen von Streifen, die während der Aufnahme verschoben wurden, wie man aus Tabelle 2 ersieht durch Vergleich von:

Nr.	19	und	20	für den	Grundkörper
„	25	„	30	„ „	*Ag*-Körper
„	48	„	54	„ „	*Br*- „

Dementsprechend ist auch mit dem auf kleine Änderungen des Farbtones sehr empfindlichen Auge eine deutliche Farbvertiefung gegenüber den unbelichteten und den mit einer Geschwindigkeit von 5 cm pro Minute verschobenen Streifen zu bemerken. Da bei den in dieser Weise verschobenen Streifen in der Durchsicht mit dem Auge keine Spuren der Belichtung zu bemerken waren (siehe S. 350), darf man nach Obigem annehmen, dass hier die wahren Stellen gleicher Schwärzung mindestens auf 10 Å angenähert sind.

[1]) Die Kurve für den Grundkörper wurde in Fig. 1b der Übersichtlichkeit halber nicht ausgezogen.

3. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist ähnlich dem der Kurven von bindemittelfreien Solen (vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 5c).

Man sieht auch hier im Gebiet zwischen 3800 Å und etwa 4700 Å sowohl für die unveränderte Emulsion (Grundkörper), als auch für die in KBr und $AgNO_3$ gebadete, einen nahezu linearen und parallelen Verlauf der Kurven, der bei den ersten zwei sich noch ins langwelligere Gebiet erstreckt. Die Neigung zeigt hier Werte von etwa 4·5 bis 4·7, also ziemlich übereinstimmend mit den Solversuchen, so dass auch hier die Streustrahlung offenbar in erheblichem Masse an der Extinktion beteiligt ist. Obwohl wir aber auf Grund der Herstellungsweise der drei Systeme und der unter 1. besprochenen Kontrollversuche mit gleicher Teilchengrösse zu rechnen haben, überdecken sich die linearen Anteile nicht, sondern wir beobachten eine starke Abweichung der Extinktion des Silberkörpers von der des Brom- und Neutralkörpers. Man kann daraus schliessen, dass für Teilchen gleicher Grösse die Extinktion des Silberkörpers auch schon im nahen Ultraviolett grösser ist als die des Bromkörpers. Schon dadurch ist die Beeinflussung des Silberbromids durch adsorbierte Ionen erwiesen. Man findet in dem erwähnten Gebiet zwischen 3800 Å und 4700 Å die Extinktion des Silberkörpers in der Fig. 1b um etwa 17% grösser als die des Bromkörpers [vgl. auch Tabelle 2, Nr. 23 und 42 (ungefähr dieselbe Wellenlänge) $\Delta \lg \varepsilon = 0{\cdot}073$; $\Delta\varepsilon = 18{\cdot}3\%$].

Der Unterschied zwischen dem Silber- und Bromkörper wird besonders auffallend, wenn man das sichtbare Gebiet betrachtet. Ähnlich wie bei den Solversuchen (Fig. 5 der vorangehenden Arbeit) gehen hier die im Ultraviolett parallelen Kurvenäste stark auseinander. So ist für 5000 Å (am besten aus der Fig. 1b zu ersehen) die Extinktion des Silberkörpers um 35% grösser ($\Delta \lg \varepsilon = 0{\cdot}13$), als die des Bromkörpers bei 5580 Å, um etwa 58% grösser als die des Grundkörpers (vgl. Tabelle 2, Nr. 17 und 28, $\Delta \lg \varepsilon = 0{\cdot}200$; $\Delta\varepsilon = 58\%$).

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass man diese stärkere Extinktion des Silberkörpers, auch als eine Erweiterung des Absorptionsgebietes ins langwelligere Gebiet durch adsorbierte Silberionen auffassen kann [z. B. Tabelle 2, Nr. 13 und 28 (gleiche Sektoröffnungen): Diff. 536 Å].

Man kann schliesslich noch näherungsweise die Absolutwerte der Extinktion mit den an bindemittelfreien Solen erhaltenen Werten vergleichen, wenn man nach der Formel $\lg k = \lg \varepsilon - \lg c - \lg d$ aus den $\lg \varepsilon$-Werten von Versuch II die Werte von $\lg k$ berechnet; man hat

dann für $c = {}^1/_{40}$ Mol/Liter (dieser Wert ist nicht genau, vgl. S. 351, Anm. 1) und entsprechend für $d = 0{\cdot}069$ cm einzusetzen, da 35 cm³ einer $^1/_{40}$ mol. Lösung auf 510 cm² ausgebreitet werden; das entspricht einer Schichtdicke von $\frac{35 \text{ cm}^3}{510 \text{ cm}^2} = 0{\cdot}069$ cm. Man macht dabei die plausible Annahme, dass beim Eintrocknen die Extinktion der Emulsion nicht geändert wird.

Für $\lambda = 4000$ Å, wo beim Silberkörper der bindemittelfreien Sole bei Versuch II (Fig. 5b der vorangehenden Arbeit) $\lg k = 3{\cdot}02$ ist, wird beim Silberkörper der Emulsion (Versuch II) $\lg \varepsilon = 0{\cdot}23$, also $\lg k = 0{\cdot}23 + 1{\cdot}60\,[-\lg c] + 1{\cdot}16\,[-\lg d] = 2{\cdot}99$. Die Kurven der Hydrosole und die der Emulsionen des Versuchs II dieser Arbeit sind also nicht nur in ihrer Form (wie oben besprochen), sondern auch in ihrer Absoluthöhe (wesentlich bedingt durch die Korngrösse) angenähert gleich. In Versuch I, bei welchem ja die Emulsion feinkörniger war, liegen die Kurven auch wesentlich niedriger.

Die Übereinstimmung der Resultate für wässerige Sole und Gelatineemulsionen zeigt auch, dass das Bindemittel Gelatine optisch ohne merklichen Einfluss ist.

III. Der Einfluss von Thalloionen auf die Lichtabsorption von Bromsilber.

Im Hinblick auf den von W. Steiner[1]) geführten Nachweis, dass auch durch Thalloionen die photochemische Empfindlichkeit des Bromsilbers nach dem langwelligen Gebiet hin erweitert wird, wurde ganz analog den obigen Versuchen auch der Einfluss von Thalloionen auf die Absorption von *AgBr* untersucht. Es wurden Streifen des Grundkörpers derselben Platte getränkt bei:

Versuch III und IV mit	$^1/_{20}$ norm.	Tl_2SO_4[2])	}	(siehe Fig. 2)
und mit	$^1/_{20}$ „	KBr	}	
„ V „	$^1/_{20}$ „	$TlClO_4$ [hergestellt aus $Tl_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2$]		
„	$^1/_{40}$ „	$TlClO_4$	}	(siehe Fig. 3)
„	$^1/_{20}$ „	$AgClO_4$	}	
„	$^1/_{20}$ „	KBr.		

[1]) W. Steiner, Z. physikal. Chem. **125**, 275. 1927. [2]) Reinstes Tl_2SO_4 wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. O. Höngschmid zur Verfügung gestellt.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass auch durch die Thalloionen eine erhebliche Erhöhung der Extinktion bzw. Verschiebung des Absorptionsgebiets nach längeren Wellen hervorgerufen wird.

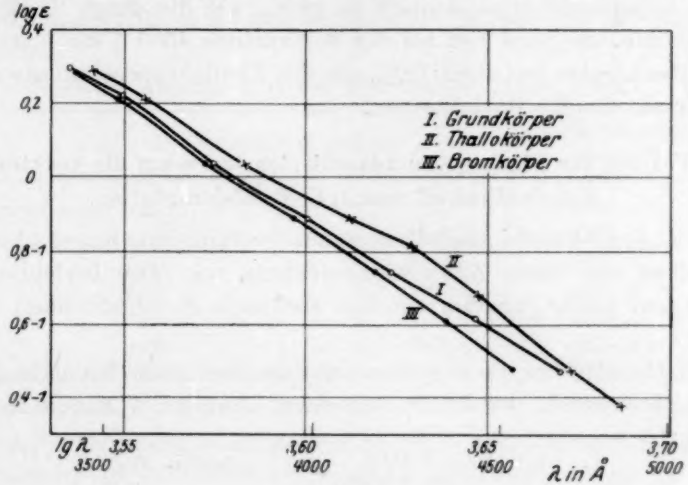


Fig. 2.

In Versuch V wurden Streifen derselben Platte teils mit $AgClO_4$, teils mit $^1/_{20}$ mol. und $^1/_{40}$ mol. $TlClO_4$ getränkt, um die Stärke der durch Ag^+- und Tl^+-Ionen bewirkten Effekte vergleichen zu können;

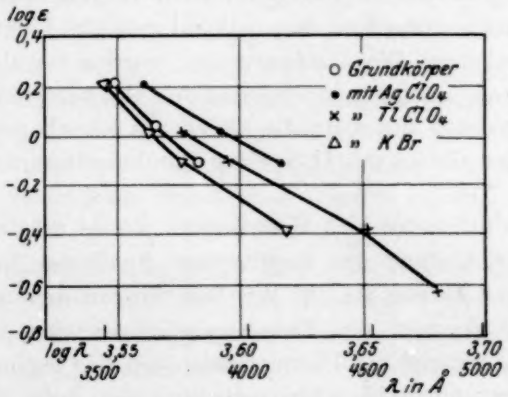


Fig. 3.

ausserdem sollte festgestellt werden, ob Konzentrationsunterschiede der Badlösung einen Einfluss haben. Ein solcher konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Z. B. ergab sich für $\lg \varepsilon = 0{\cdot}033$ (Sektor

$= 30°$) für $^1/_{20}$ mol. das zugehörige λ zu 3770 Å, für $^1/_{40}$ mol. λ zu 3774 Å (innerhalb der Fehlergrenze).

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist die Verstärkung der Extinktion durch Silberionen etwa doppelt so gross, wie die durch Thalloionen verursachte. So wird hier bei der Wellenlänge 4000 Å die Extinktion des Silberkörpers um etwa 70%, die des Thallokörpers um etwa 40% stärker als die des Bromkörpers.

IV. Über den Einfluss von adsorbierten Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit von *AgBr*-Emulsionsplatten.

Die *AgBr*-Emulsionsplatten, welche verschiedene Ionen adsorbiert enthielten und deren Absorptionsspektren, wie oben berichtet, aufgenommen wurde, wurden auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht.

Plattenstreifen, die aus einer und derselben *AgBr*-Emulsionsplatte geschnitten waren, wurden in folgenden Lösungen 1 Minute lang getaucht:

1. $^1/_{20}$ norm. $NaOH$
2. $^1/_{20}$ „ Na_2SO_3
3. $^1/_{20}$ „ $NaClO_4$
4. $^1/_{20}$ norm. K_2SO_4
5. $^1/_{20}$ „ KBr
6. $^1/_{20}$ „ $TlClO_4$
7. $^1/_{20}$ norm. $AgClO_4$.

Nach dem Baden wurde $^1/_2$ Minute ausgewaschen. Wir liessen dann auf die getrockneten Plattenstreifen, die nunmehr verschiedene Ionen adsorbiert enthalten, das spektral zerlegte Licht einer Eisenbogenlampe wirken. Die Plattenstreifen wurden bei allen Versuchen 15 Minuten lang belichtet, unter genau den gleichen Bedingungen entwickelt und fixiert, und dann die Linien des Eisenbogens festgestellt, welche im roten Gebiet mit Hilfe einer Binokularlupe eben noch sichtbar waren.

Die Lichtintensität des Eisenbogens wurde möglichst konstant gehalten. Der Abstand des Bogens vom Spalt des Steinheilschen Spektrographen betrug 3·5 cm. Wir überzeugten uns davon, dass die kleinen Schwankungen des Eisenbogens wegen der relativ grossen Lichtmengen, die auf die Platte fielen, und der geringen Empfindlichkeit unserer ungereiften Bromsilberemulsion keine Störung verursachten. Wir liessen das Eisenspektrum auf unbehandelte Emulsionsstreifen wirken und konnten nach Entwicklung mit alkalischem Brenzcatechinentwickler bei allen Streifen immer wieder genau die gleiche Empfindlichkeitsgrenze feststellen.

Nach diesem Vorversuch wurde das gleiche Eisenspektrum mit den Plattenstreifen aufgenommen, welche die oben aufgezählten Ionen adsorbiert enthielten. Bei allen Versuchen wurde genau die gleiche Entwicklungs- (4 Minuten) und Fixierzeit (1 Minute) mit der Stoppuhr eingehalten.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsresultate wieder.

Art der empfindlichen Schicht	Empfindlichkeitsgrenze
Grundkörper *AgBr*	4531 Å
„ *AgBr* gebadet in $^1/_{20}$ norm *NaOH*. .	5200 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ K_2SO_4. .	4531 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ $NaClO_4$.	4531 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ *KBr* . . .	4415 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ $TlClO_4$.	5217 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ Na_2SO_3[1]	5200 Å
„ *AgBr* „ „ $^1/_{20}$ „ $AgClO_4$.	Verschleiert

Der Vergleich ergibt, dass die *OH*-, SO_3- und *Tl*-Ionen adsorbiert enthaltenden Bromsilberemulsionsplatten eine Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches nach Rot aufweisen. Die SO_4- und ClO_4-Ionen lassen keinen Einfluss erkennen. Dagegen verursacht das *Br*-Ion eine deutliche Verminderung der Empfindlichkeit der Bromsilberemulsionsplatten. Die Erweiterung der Empfindlichkeit im Rot durch *Tl*-Ionen beträgt 700 Å.

Es ist bekannt, dass eine geringe Änderung des p_H des Entwicklers, sowie ein geringer Gehalt desselben an *Tl*-Ionen, seine Entwicklungsgeschwindigkeit an gereiften Platten stark ändert[2]). Es wurde daher geprüft, ob der beobachtete Effekt durch die *OH*-, SO_3- und *Tl*-Ionen nicht etwa durch eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit des Entwicklers durch eben dieselben Ionen vorgetäuscht wird.

Zu dem Zweck wurde folgender Kontrollversuch angestellt: Einige Plattenstreifen wurden erst mit dem Eisenbogen genau in derselben Weise wie oben belichtet und dann erst mit den Lösungen von *NaOH*, $TlClO_4$ und Na_2SO_3 behandelt. Nach dem Trocknen wurden sie 4 Minuten entwickelt und 1 Minute im Fixierbad gehalten.

Unter diesen Bedingungen wurde das Spektralempfindlichkeitsbereich dieser Emulsionsplatten gleich der des Grundkörpers gefunden:

[1]) Die Linie ist schwächer als beim *KOH*-Versuch. [2]) Eders Handbuch für wissenschaftliche Photographie. Bd. I. S. 254. 1926.

letzte noch wahrnehmbare Linien 4531 Å. Der Versuch zeigt deutlich, dass die Wirkung der adsorbierten Ionen tatsächlich während des Belichtungsprozesses zur Geltung kommt.

Die Versuche wurden auf Chlorsilberemulsionsplatten ausgedehnt. Die *OH*-Ionen lassen eine Erhöhung der Empfindlichkeit, sowie eine Erweiterung ins Rot erkennen, während die *Tl*-Ionen ohne irgendeinen Einfluss zu sein scheinen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von K. Fajans, W. Frankenburger und W. Steiner[1]) gemachten Beobachtungen über die Wirkung von adsorbierten Ionen an bindemittelfreiem Bromsilber.

Messergebnisse.

Es bedeutet:

S = die Sektoröffnung in Grad,

T = die Belichtungszeit in Minuten oder Sekunden,

$\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ = die Extinktion,

λ = die Wellenlänge in Ångström.

Tabelle 1. Zu Fig. 1a. Versuch I.

Nr.	S	T	lg ε	λ	lg λ	Bemerkungen
			Grundkörper.			
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme
2	20	1 Min.	0·099	3402	3·5317	Alle Aufnahmen mit Verschiebung
3	1	4 „	0·408	—	—	Misslungen
4	8	2 „	0·218	3298	3·5182	
5	+	3 Sek.	—	—	—	
6	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
7	30	1 Min.	0·033	3445	3·5372	
8	20	1 „	0·099	3406	3·5322	
9	50	30 Sek.	0·933—1	3534	3·5483	
10	70	30 „	0·852—1	3667	3·5643	
11	100	30 „	0·745—1	3836	3·5839	
12	20	1 Min.	0·099	3415	3·5334	
13	+	3 Sek.	—	—	—	
14	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
15	140	30 „	0·613 – 1	3893	3·5903	
16	20	1 Min.	0·099	3392	3·5305	
17	180	30 Sek.	0·479—1	3990	3·6010	
18	+	3 „	—	—	—	

[1]) Wegen Literaturangaben vgl. die eingangs zitierte Arbeit von H. Fromherz.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ε	λ	lg λ	Bemerkungen
			Ag-Körper.			
19	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
20	6	2 Min.	0·250	(3342)	3·5240	Schicht zeigt kleine Inhomogenität
21	20	1 „	0·099	(3384)	3·5294	
22	+	3 Sek	—	—	—	
23	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
24	50	30 „	0·933—1	3593	3·5555	
25	90	30 „	0·780—1	3860	3·5866	
26	140	30 „	0·613—1	3952	3·5968	
27	20	1 Min.	0·099	3401	3·5316	
28	+	3 Sek.	—	—	—	

Tabelle 2. Zu Fig. 1b. Versuch 2.

Nr.	S	T	lg ε	λ	lg λ	Bemerkungen
			Grundkörper.			
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme
2	20	1 Min.	0·099	4110	3·6138	
3	4	4 „	0·291	—	—	Misslungen
4	4	4 „	0·291	3834	3·5836	
5	8	2 „	0·218	3917	3·5929	
6	30	1 „	0·033	4337	3·6372	
7	20	1 „	0·099	—	—	Misslungen
8	+	3 Sek.	—	—	—	
9	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
10	60	30 „	0·891—1	4603	3·6630	
11	100	30 „	0·745—1	4947	3·6943	
12	20	1 Min.	0·999	4118	3·6147	
13	120	30 Sek.	0·679—1	5050	3·7033	
14	140	30 „	0·613—1	(5140)	3·7109	Bogen schlecht
15	+	3 „	—	—	—	
16	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
17	180	20 „	0·479—1	5576	3·7463	
18	208	20 „	0·377—1	etwa 5900	3·7708	
19	20	1 Min.	0·099	4110	3·6138	
20	20	1 „	0·099	4135	3·6165	Ohne Verschiebung
21	+	3 Sek.	—	—	—	
			Silberkörper.			
22	+	3 Sek.	—	—	—	
23	4	4 Min.	0·291	3913	3·5915	
24	8	2 „	0·218	4017	3·6059	
25	30	1 „	0·033	4388	3·6423	
26	60	30 Sek.	0·891—1	4739	3·6757	Streifenwechsel
27	80	30 „	0·815—1	5006	3·6995	
28	120	30 „	0·679—1	5586	3·7471	
29	160	30 „	0·547—1	etwa 5914	3·7719	
30	30	30 „	0·033	4420	3·6454	Ohne Verschiebung
31	+	3 „	—	—	—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ε	λ	lg λ	Bemerkungen
			Silberkörper.			
32	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
33	208	20 „	0·377—1	—	—	Misslungen
34	120	30 „	0·679—1	5150	3·7118	
35	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
36	+	3 „	—	—	—	
37	30	50 „	0·033	4383	3·6418	
38	+	3 „	—	—	—	
			Bromkörper.			
39	+	3 Sek.	—	—	—	
40	+	3 „	—	—	—	
41	4	3·5 Min	0·291	3786	3·5782	
42	8	2 Min.	0·218	3906	3·5917	
43	30	1 „	0·033	4276	3·6310	
44	30	1 „	0·033	4271	3·6305	Ohne Verschiebung
45	+	3 Sek.	—	—	—	
46	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
47	60	30 „	0·891—1	4550	3·6580	
48	100	30 „	0·745—1	4871	3·6876	
49	+	3 „	—	—	3·7136	
50	+	3 „	—	—	3·7404	Streifenwechsel
51	140	30 „	0·613—1	5171	3·7589	
52	180	20 „	0·479—1	5500	3·6895	
53	208	30 „	0·377—1	etwa 5740	—	
54	100	20 „	0·745—1	4892	—	Ohne Verschiebung
			Grundkörper mit $NaClO_4$ getränkt.			
55	+	3 Sek.	—	—	—	
56	+	3 „	—	—	—	
57	4	4 Min.	0·291	—	—	Misslungen
58	8	2 „	0·218	(4046)	3·6070	Schicht nicht gleichmäßig
59	30	1 „	0·033	(4461)	3·6494	
60	60	30 Sek.	0·891—1	—	—	
61	100	30 „	0·745—1	—	—	
62	+	3 „	—	—	—	
63	+	3 „	—	—	—	Streifenwechsel
64	140	30 „	0·613—1	5200	3·7160	
65	180	20 „	0·479—1	5569	3·7458	
66	208	20 „	0·377—1	—	—	
67	60	30 „	0·891—1	4603	3·6630	
68	+	3 „	—	—	—	

Zusammenfassung.

1. Absorptionsmessungen an auf Spiegelglasplatten gegossenen Gelatineemulsionen von Bromsilber, die mit $AgClO_4$-Lösung bzw. mit KBr-Lösung getränkt waren und deshalb adsorbierte Ag- bzw. Br-Ionen enthielten, zeigten bei ähnlichem Verlauf der Extinktionskurven wie bei den Versuchen an Hydrosolen, ebenfalls eine Verstärkung der

Extinktion des Silberkörpers gegenüber der des Bromkörpers, die etwa 17% im nahen Ultraviolett und Blau beträgt und bis auf etwa 60% bis 70% im Gelbrot ansteigt und daselbst einer Erweiterung des Absorptionsbereichs bis zu 500 Å nach längeren Wellen gleichkommt.

2. Analoge Messungen am Thallokörper zeigten, dass die an Silberbromid adsorbierten Thalloionen eine Wirkung haben, welche derjenigen der Silberionen ähnlich, aber unter vergleichbaren Bedingungen etwa halb so gross ist.

3. Es wurde die spektrale, photochemische Empfindlichkeit der in verschiedenen Lösungen gebadeten und deshalb verschiedene adsorbierte Ionen enthaltenden Emulsionsplatten untersucht. Die Resultate stehen im Einklang mit den entsprechenden Beobachtungen an bindemittelfreiem Bromsilber und mit den Absorptionsmessungen.

Bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchung hatten wir uns der dauernden Förderung durch Herrn Prof. Dr. K. Fajans zu erfreuen. Wir gestatten uns, dafür unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner wurde die Arbeit in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und von der I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. Agfa, durch Überlassung wertvollen Plattenmaterials unterstützt.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff.

Von

A. J. Leipunsky und A. W. Sagulin.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

Die Oxydationsreaktion von Quecksilberdampf unter dem Belichtungseinfluss von Quarzbogenlicht und der Bombardierung mit Elektronen von verschiedener Geschwindigkeit ist hier untersucht worden. Es ergab sich, dass die Reaktion durch ein angeregtes Quecksilberatom hervorgerufen wurde, in welchem das Valenzelektron auf die nächste Bahn gehoben wurde.

Wie bekannt, wurde die expotentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeit der meisten Reaktionen von der Temperatur von ARRHENIUS mit Hilfe der Annahme der aktiven Moleküle erklärt, d. h. der Moleküle mit einem gewissen Energieüberschuss. Solche aktiven Moleküle können sein: 1. jegliche Bestandteile, in welche das normale Molekül zerfällt, wie z. B. Chloratome im Falle der Reaktion von $H_2 + Cl_2$; 2. Moleküle von kinetischer Energie, die einen gewissen Grenzwert überschreiten; 3. Moleküle mit einem Überschuss an potentieller Energie — angeregte Moleküle.

Unsere Aufgabe bestand darin, zu beweisen, dass der dritte Typus der Aktivierung tatsächlich stattfindet — wenn auch nur in einigen Fällen. Obgleich die theoretische Möglichkeit hierzu recht augenscheinlich ist, liefern die in der Literatur vorhandenen Angaben keine genügenden Beweisgründe für diese Aussage. Wie jetzt bekannt ist, bewirkt das Licht im Falle von einigen photochemischen Reaktionen die Spaltung des Moleküls in Bestandteile, die schon aktiv sind, d. h. die Reaktion kann auf dem ersten Wege vor sich gehen. Um eine Reaktion zu finden, die auf dem dritten Wege zustande kommt, muss man ein einatomiges Gas nehmen und es durch Licht oder Elektronenstoss anregen, wobei man sich die Überzeugung verschaffen muss, dass diese Agentien auf die zweite Komponente der Reaktion keine Wirkung ausüben.

Dazu nahmen wir Quecksilberdampf und Sauerstoff und untersuchten ihre gegenseitige Umsetzung unter dem Einflusse der Belichtung mit Quecksilberbogenlicht oder unter dem Einfluss einer Elek-

tronenbombardierung. Dabei stellte es sich heraus, dass in photochemischer Hinsicht nur die Linie 2537 wirksam war; von Elektronen erwiesen sich als aktive nur solche, die ein Feld von 5 Volt durchlaufen hatten, was mit dem ersten Resonanzpotential übereinstimmt. Hieraus folgt, dass die Aktivierung im gegebenen Falle in der Anregung des Quecksilberatoms besteht.

§ 1. Reakion von *Hg* und O_2 unter Lichteinwirkung[1]).

Das aus Quarz bestehende Reaktionsgefäss *A* (Fig. 1) hat ein Zusatzrohr *D* mit einem im Vakuum sublimierten Quecksilbertropfen. Durch den Schliff *E* wird das Gefäss mit dem Quecksilberverschluss *L* verbunden, durch welchen das Auspumpen und das Füllen mit Sauerstoff ausgeführt wird. Dieser wurde anfangs durch Zerlegung von Bertholetsalz gewonnen, in den folgenden Versuchen jedoch durch Elektrolyse schwacher Schwefelsäure zwischen Platinelektroden und wurde mehrere Tage über P_2O_5 getrocknet. Als Lichtquelle diente HAEREUS' Quecksilberbogen, dessen unterer Teil in ein Gefäss mit Wasser versenkt wurde, während der obere Teil durch einen Wasserstrahl abgekühlt wurde: ausserdem befand sich in den meisten Versuchen neben dem Bogen noch ein Magnet.

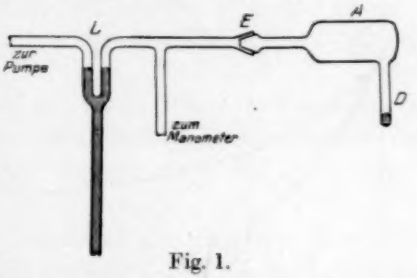


Fig. 1.

In einigen Fällen wurde zwischen dem Bogen und dem Reaktionsgefäss noch ein mit Quecksilberdampf bei 20 bis 40° gefülltes Filter angebracht. Es bestand aus einem Glaszylinder von 3 cm Durchmesser und einer Länge von 6 cm, welcher von beiden Seiten durch planparallele Plättchen aus Kristallquarz geschlossen war. Der Filter wurde bis auf 10^{-5} mm ausgepumpt, der Druck des Quecksilbers wurde durch Erwärmung im Ofen reguliert. Das Gefäss *A* wurde mittels LANGMUIRS Pumpen bis zu 10^{-5} mm evakuiert und dann mit dem Bunsenbrenner solange durchgewärmt, bis bei geschlossenem *L* kein Anstieg des Drucks mehr zu beobachten war. Da bei Belichtung mit Quarzbogenlicht auch in einem gut ausgepumpten und entgasten

[1]) Dieser Teil der Arbeit ist von A. W. SAGULIN im Jahre 1925—1926 begonnen und in der Sitzung des Rates des Staatlichen Physikalisch-Technischen Instituts im September 1926 vorgetragen worden.

Gefässe eine Gasausscheidung bis zu 0·01 mm beobachtet wurde, so wurde das Gefäss noch im Laufe von weiteren 4 Stunden bei ununterbrochener Belichtung ausgepumpt. Darauf wurde Sauerstoff bis zum erforderlichen Druck eingeführt, und es wurde die photochemische Reaktion an der am Mac Leod-Manometer gemessenen Druckverringerung verfolgt. Die meisten Versuche wurden bei Zimmertemperatur des Gefässes A und der Zusatzröhre D ausgeführt.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch 1. Die Temperatur etwa 20°, ohne Filter; Entfernung zwischen A und dem Bogenfenster 1 bis 2 mm; Stromstärke im Bogen 4·7 Amp.; Anfangsdruck des Sauerstoffs 0·3 mm. Die typische Kurve, die unter diesen Bedingungen erhalten wird, ist auf Fig. 2 dargestellt.

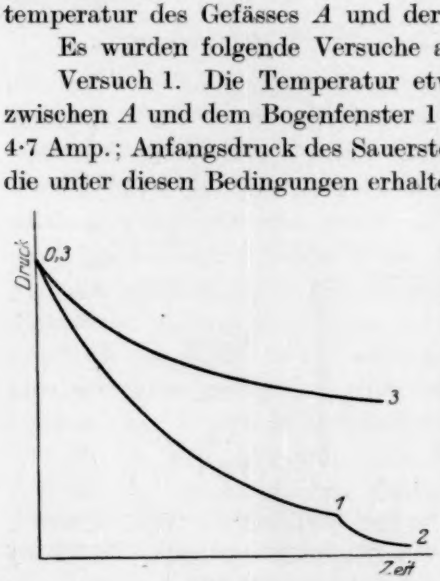


Fig. 2.

Das dabei erhaltene HgO ist in Form eines Niederschlags an den Wänden wahrnehmbar, der sich vom Anfang des Geräts bis zu dessen Mitte hinzieht, wobei die Dichte des Niederschlags allmählich abnimmt. Es gelang nicht, in verschiedenen Versuchen ein völliges Zusammenfallen der Kurven zu erzielen, was augenscheinlich durch die unbeständige Belastung des Bogens bedingt war. Aus der Kurve Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Reaktion nicht zu Ende geht, sondern sich einem gewissen Grenzdruck des Sauerstoffs nähert. Dieser Umstand ist augenscheinlich auf die Abschwächung des Lichts durch den Niederschlag zurückzuführen. Dass dies wirklich der Fall ist, ist aus Kurve 2 und 3 ersichtlich. Die Kurve 2 ist auf folgende Weise erhalten worden: bei einem bestimmten Reaktionsstadium und einem Druck des Sauerstoffs von 0·038 mm wurde der übrig gebliebene Sauerstoff ausgepumpt, das Gerät zwecks Entfernung des Anflugs ausgeglüht, worauf frischer Sauerstoff bis zu demselben Druck eingeführt wurde. Hierbei wächst die Reaktionsgeschwindigkeit an und der Druck sinkt bis auf einen niedrigen Wert. Die Kurve 3 erhielten wir in dem Falle, wo der Anflug vom vorhergehenden Versuch nicht entfernt wurde; die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich und der Grenzwert des Drucks ist höher.

Versuch 2. Die Reaktion wird mit einem Filter ohne Quecksilber ausgeführt. Sie verläuft etwas langsamer, doch kann nach einer mehrstündigen Wirkung des Bogens ein starker Niederschlag wahrgenommen werden. In dieser Zeit wurde 0·2 mm des Sauerstoffs völlig verbraucht. Im zweiten Falle befand sich Quecksilber im Filter, das bis 35° erwärmt wurde. Jetzt konnte im Laufe von 3 Stunden nicht die geringste Veränderung des Drucks wahrgenommen werden. Diese Versuche wurden mehrere Male mit demselben Resultat ausgeführt. Bei Benutzung eines Filters von Zimmertemperatur konnte eine schwache Senkung des Drucks (von einigen Hundertstel Millimetern) festgestellt werden. Wenn der Bogen ohne Abkühlung und ohne Magent brannte (starke Selbstumkehr), konnte man auch ohne Filter und bei einer Entfernung zwischen Gefäss und Bogen von 2 bis 3 mm keinen Niederschlag beobachten, und der Druck verringerte sich im Laufe dieser 3 Stunden nur sehr unbedeutend.

Versuch 3. Das Gefäss *A* wurde mit einem Bogen zwischen Elektroden aus Eisen oder Aluminium beleuchtet (die Stromstärke im Bogen betrug 10 Amp.), wobei keine Spuren einer Reaktion wahrzunehmen waren.

Alle diese Versuche beweisen zweifellos die Tatsache, dass nur die Linie 2537 photochemisch aktiv erscheint, und dass folglich im Reaktionsprozess das angeregte Quecksilberatom eine aktive Rolle spielt. Die primäre Bildung von Ozon ist augenscheinlich von geringer Bedeutung[1]).

Bei einem Sauerstoffdruck von 0·3 mm verändert sich der Verlauf der Reaktion erheblich. Als Beispiel führen wir die auf Fig. 3 dargestellte Kurve an, welche bei anfänglichem Druck des Sauerstoffs von 0·8 mm aufgenommen wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist anfangs gering und steigt darauf langsam bei der Verringerung des Drucks, die infolge der Reaktion eintritt, worauf sie schliesslich den-

[1]) $1^1/_2$ Jahre nach Vollendung dieses Teiles der Arbeit veröffentlichte Noyes (J. Amer. Chem. Soc. **5**, 49. 1928) eine analoge Arbeit, deren Ergebnisse unseren Versuchen widersprachen. Der Autor nimmt an, dass die ursprüngliche Bildung von Ozon in der Reaktion die Hauptrolle spielt. Wie seine Ergebnisse mit den von uns gefundenen zu vereinbaren sind, bleibt uns ganz unverständlich. Doch ist festzustellen, dass seine Versuche mit einem 1 bis 2 cm langen Filter, in dem sich das Quecksilber bei Zimmertemperatur befand, den unseren nicht widersprechen. Denn auch bei diesen hörte die Reaktion erst bei 35° C gänzlich auf. Ausserdem ist es durchaus bemerkenswert, dass die Senkung des Sauerstoffdruckes in unseren Versuchen bedeutend grösser ist als bei ihm.

selben Charakter wie auf Fig. 2 annimmt. Wenn man von einem anfänglichen Druck von 2 mm ausgeht, verläuft die Reaktion so langsam, dass erst nach Verlauf von 3 Stunden Spuren von einem sehr schwachen Niederschlag von HgO wahrgenommen werden können. Es genügt, hierauf den Sauerstoff teilweise auszupumpen, um schon nach 1 Stunde einen ganz deutlich wahrnehmbaren Niederschlag zu erhalten.

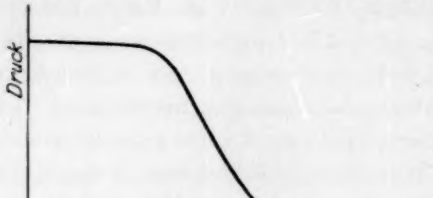


Fig. 3.

Bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks durch Erwärmung des Geräts stieg die Reaktionsgeschwindigkeit an, und ausserdem nahm die Reaktion auch bei einem Druck von 2 bis 3 mm einen recht günstigen Verlauf. Je mehr sich die Dichte des Quecksilberdampfes vergrösserte, desto mehr zog sich der Niederschlag in der Richtung des Bogens zusammen, was vollkommen der Behauptung entspricht, dass das angeregte Quecksilberatom, und nicht das Ozon, aktiv ist.

§ 2. Reaktion zwischen Hg und O_2 unter Einwirkung von Elektronenstössen.

Die Reaktion wurde in einem, auf Fig. 4 dargestellten Gerät ausgeführt. Das Gefäss A befindet sich im elektrischen Ofen O_1. Das Zusatzrohr B, in welchem sich Quecksilber befindet, ist im Ofen O_2. Durch Erwärmung dieses Teiles wird ein bestimmter Druck des Quecksilberdampfes im Gerät erhalten. — Der Ofen O_1 dient zur vorläufigen Entgasung des Geräts. In den weiteren Versuchen wird seine Temperatur, im Vergleich zu derjenigen des Ofens O_2, etwas gesteigerte. Im Gerät A wird eine Oxydkathode K auf Glasfuss befestigt, sowie das Netz N. Der Druck wird mit dem Mac Leod gemessen. Es erwies sich, dass die Oxydation des Quecksilbers beim Glühen von K unabhängig von der zwischen Kathode und Netz angelegten Potential-

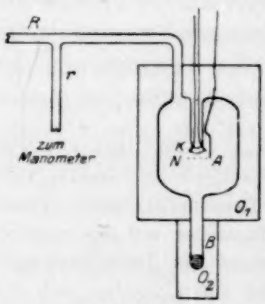


Fig. 4.

differenz verläuft. Diese Reaktion wurde eingehend untersucht; ein Bericht darüber wird bald veröffentlicht werden. Bei einem gegebenen Quecksilberdampfdruck zeigte sich ferner die Geschwindigkeit der Oxydation von Quecksilber unter dem Einfluss des glühenden Platins auch unabhängig vom Sauerstoffdruck, aber nachdem dieser, im Mac Leod gemessen, eine gewisse bestimmte Höhe erreicht hatte, welche wir als Minimaldruck bezeichnen wollen, hörte die Reaktion scheinbar auf, der Druck im Mac Leod veränderte sich nicht mehr. Dieser Erscheinung liegt indessen nur der Umstand zugrunde, dass das Manometer und das Gefäss A sich auf verschiedenen Temperaturen befanden und dass infolgedessen ein beständiger Diffusionsstrom des Quecksilberdampfes stattfand, welcher einen gewissen Druck im Mac Leod kompensiert. Je höher die Temperatur im Gefäss A war, desto früher trat das scheinbare Aufhören der Reaktion ein. Wenn man aber die Temperatur des Gefässes und Manometers gleich hielt und die Versuche im Thermostat ausführte, so konnte kein Minimaldruck beobachtet werden. Hier ging die Reaktion bis zum völligen Verbrauch des Sauerstoffs vor sich.

Der Minimaldruck verringerte sich bei hohem Quecksilberdruck und starkem Elektronenstrom, sobald die Potentialdifferenz zwischen Kathoden und Netz 5 Volt erreichte, wie aus Fig. 5 ersichtlich, während ein Feld unter 5 Volt gegenüber dem spannungslosen Zustande keinerlei Abweichungen ergab. Es fällt recht schwer, diese Tatsache zu erklären,

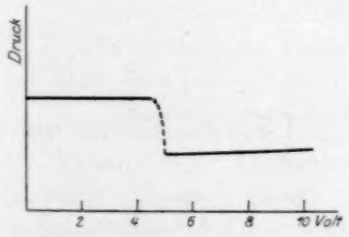


Fig. 5.

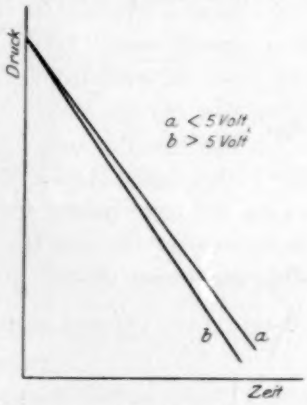


Fig. 6.

doch steht eins ausser Zweifel, dass diese Veränderung des Minimaldrucks mit der Erscheinung angeregter Quecksilberatome verbunden ist.

Ausserdem konnte bei starken Elektronenströmen bemerkt werden, dass die Neigung der Kurve, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit

sich im Sinne einer Erhöhung veränderte, sobald die Potentialdifferenz 5 Volt erreichte. Diese Erscheinung ist auf Fig. 6 dargestellt. In diesem Fall schliesst sich der unter dem Einfluss des glühenden Platins verlaufenden Reaktion die mit der Anwesenheit angeregter Quecksilberatome verbundene Reaktion an. Nun liegt das Anregungsniveau des Sauerstoffmoleküls nahe bei 2 und 6 Volt, die Veränderung der Reaktion tritt bei 5 Volt ein, was darauf hinweist, dass das Quecksilberatom erregt wird.

§ 3. Diskussion der Ergebnisse.

Als Resultat dieser Arbeit muss die Tatsache als festgestellt gelten, dass die Reaktion der Oxydation des Quecksilbers, im photochemischem Falle, wie auch im Falle von Erregung mittels Elektronenstössen zwischen dem angeregten Quecksilberatom und dem Sauerstoff vor sich geht. Es ist möglich, dass die Reaktion laut folgendem Schema zustande kommt:

$$1.\ Hg + E = Hg' \qquad 2.\ Hg' + O_2 = HgO + O \qquad 3.\ Hg + O = HgO'.$$

Das sich bei der Reaktion 3 bildende HgO besitzt einen Energievorrat von 102 cal., d. h. beinahe ausreichend zur Erregung von Hg laut Schema

$$HgO' + Hg = HgO + Hg'.$$

Bei diesem Schema ist die Möglichkeit einer Bildung von Ketten nicht ausgeschlossen. Das Vorhandensein von Ketten würde das Auftreten eines Sauerstoffdrucks, bei welchem die Geschwindigkeit der Bildung von Hg ein Maximum erreicht, erklären.

Ein Einfluss der ursprünglichen Ozonbildung auf diese Reaktion in der vorliegenden Arbeit konnte nicht festgestellt werden.

Zum Schlusse halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Herrn N. N. Semenoff für sein beständiges Interesse und seine Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgen-Institut.

Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin.

Von

A. J. Leipunsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

Während der Untersuchung der Oxydation von Quecksilberdampf bei niedrigem Druck unter dem Einfluss des Stosses der von einer glühenden oxydbedeckten Platinfolie ausgehenden Elektronen wurde die Tatsache festgestellt, dass die Oxydation auch in Fällen der Abwesenheit von Elektronen stattfindet, und zwar entweder infolge von Wärmeaktivation einer der Reaktionskomponenten oder infolge heterogener Katalyse.

Die Erforschung der Kinetik dieser Reaktion hat es ermöglicht, den Verlauf derselben aufzuklären.

Experimentale Anordnung und Ergebnisse.

Das Schema der Apparatur ist auf Fig. 1 dargestellt. Das Gefäss A, in welchem sich eine durch elektrischen Strom heizbare Platinfolie K befindet, wird in einen Ofen O_1 eingeführt. In die Zusatzröhre B wird Quecksilber eingegossen und durch Erwärmen desselben in einem besonderen Ofen O_2 der Druck des Quecksilberdampfes im Apparat eingestellt. Durch ein Rohr wird das Gerät mit einem LANGMUIRschen Pumpenaggregat ausgepumpt. Das Rohr r führt zum Mac Leod-manometer, das Rohr R zum Gefäss mit Sauerstoff, der entweder durch Elektrolyse oder aus Quecksilberoxyd gewonnen und in beiden Fällen über Pentoxyd getrocknet wurde. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt. Anfangs wurde das ganze Gefäss stark erwärmt und ausgepumpt, zwecks Entfernung der adsorbierten Gase. Dasselbe wurde mit der Platinfolie K vorgenommen. Darauf wurden die Öfen O_1 und O_2 bis zu einer geeigneten Temperatur abgekühlt und Sauerstoff in das Gefäss bis zu einem Druck von 0·1 bis 1 mm eingeführt. Endlich wurde die Heizung der Folie K eingeschaltet und der

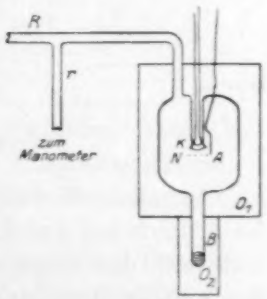


Fig. 1.

Druck des Sauerstoffs im Gerät mit dem Mac Leod in regelmässigen Zeitintervallen gemessen.

Beispiele von auf diese Weise erhaltenen Kurven sind auf Fig. 2 dargestellt. Beide Kurven sind bei einem und demselben Quecksilberdampfdruck, jedoch bei verschiedenen Temperaturen der Platinfolie aufgenommen. Die Kurve 1 wurde im Laufe von 20 Minuten aufgenommen, die Kurve 2 jedoch während 100 Minuten. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (die Neigung der Kurve) ausschliesslich von der Temperatur des Platins abhängt und mit ihr steigt, während sie fast gar nicht von dem Druck des Sauerstoffs abhängt. Bei Anwendung verschiedenen Drucks des Quecksilberdampfes konnte festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anstieg des Drucks des Quecksilberdampfes sinkt, d. h. die Neigung der erhaltenen Geraden abnimmt.

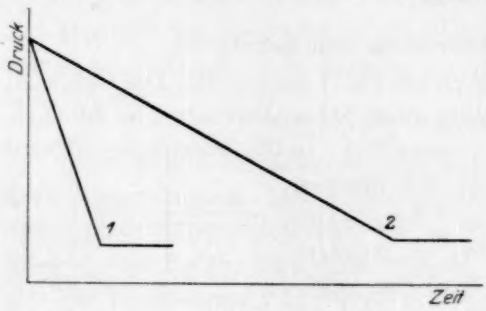


Fig. 2.

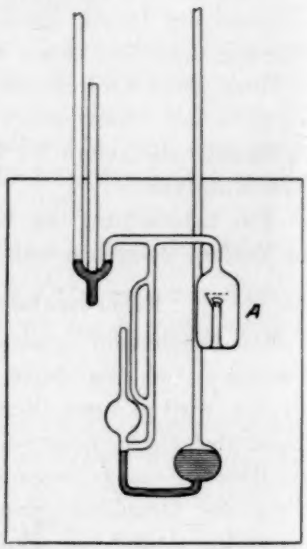


Fig. 3.

Auf allen oberhalb Zimmertemperatur erhaltenen Kurven war an ihrem Ende ein Knick sichtbar; von einem gewissen Punkt an veränderte sich der Druck im Gerät nicht nehr. Diese Erscheinung lässt sich auf die Weise erklären, dass das Quecksilber bei höheren Temperaturen aus dem Gerät in kältere Teile der Apparatur destilliert und so einen Quecksilberdampfstrom hervorruft, welcher eine bestimmte Druckdifferenz kompensieren kann. Sobald der Druck in den kälteren Teilen der Apparatur dem Drucke gleich wird, welcher durch den vorhandenen Quecksilberdampfstrahl kompensiert werden kann, hört der Druck im Manometer auf, sich zu verändern, auch wenn die Reaktion im Gerät fortdauert.

Um diese Annahme zu verifizieren, war es notwendig, eine derartige Anordnung der Apparatur vorzusehen, bei welcher jegliche Diffusionsströme, d. h. Temperaturdifferenzen im Gerät und im Manometer, vermieden werden könnten. Eine derartige Anordnung ist auf Fig. 3 dargestellt.

Ein Gerät A, ein verkürztes Manometer und ein Quecksilberverschluss wurden in einem Thermostat untergebracht, bei dem durch ein Fensterchen die Messung des Drucks vorgenommen werden konnte. Auf diese Weise war die Temperatur im ganzen Umfang eine gleichmässige und es konnten keine Diffusionsströme dabei stattfinden. Die bei dieser Anordnung erhaltenen Kurven wiesen, wie es zu erwarten war, keinen Knick auf und gingen bis zur Durchkreuzung der Abszissenachse.

Ausser den Versuchen mit glühendem Platin wurden noch solche mit glühendem Nickel vorgenommen. In diesem Falle gelang es nicht, irgendwelche Spuren einer Bildung von Quecksilberoxyd zu entdecken. Somit können folgende Tatsachen als festgestellt betrachtet werden:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung des Platins zu.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Druck des Sauerstoffs nicht ab.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks.

4. Glühendes Nickel ist unwirksam.

Diskussion der Ergebnisse.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Kinetik der untersuchten Reaktion zu erklären: 1. die Reaktion verläuft im durchwärmten Raum um das Platin als eine typische Gasreaktion; 2. die Reaktion ist eine Katalyse im heterogenen System.

Bei Verlauf der Reaktion im erwärmten Raum ist ihre Geschwindigkeit der Anzahl der Zusammenstösse zwischen Quecksilber- und Sauerstoffatomen, die sich im erwärmten Raum befinden, proportional, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit müsste dem Produkt des Quecksilberdampf- und Sauerstoffdrucks proportional sein. In Wirklichkeit aber ist dieses nicht der Fall.

Ausserdem müsste, wenn dies der Fall wäre, die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs vom Material des erwärmten Streifens abhängen. Da aber die Versuche mit glühendem Nickel resultatlos ver-

liefen, so ist das noch ein weiterer Beweis, dass die Reaktion nicht als Wärmereaktion vor sich geht und folglich ist sie eine katalytische.

Um dann die Abhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs und Quecksilbers zu erklären, muss man annehmen, dass: 1. der Sauerstoff am Platin aktiviert wird und 2. dass die Adsorptionswärme des Quecksilbers eine geringere als diejenige des Sauerstoffs ist. Wenn das der Fall ist, so wird die vom Quecksilber eingenommene Platinoberfläche vom Druck des Quecksilbers abhängig sein. Je grösser der Druck des Quecksilbers, ein desto grösserer Teil der Platinoberfläche wird vom Quecksilber beansprucht werden, und ein desto kleinerer Teil wird für den Sauerstoff übrig bleiben. Da die Wärmeadsorption des Sauerstoffs eine sehr bedeutende ist, so ist die Oberfläche schon unter dem Druck, bei welchem die Reaktion vor sich geht, fast ganz mit Sauerstoff gesättigt und eine weitere Druckerhöhung des Sauerstoffs verändert tatsächlich nur wenig die Menge des auf dem Platin adsorbierten Sauerstoffs. Hieraus folgt, dass 1. die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs nicht abhängig sein wird und 2. dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich bei Druckerhöhung des Quecksilbers verringern wird. Um den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Temperatur des Platins zu erklären, können folgende Gründe in Betracht kommen: 1. bei Temperaturerhöhung verrringert sich merklich die vom Quecksilber eingenommene Oberfläche, so dass die mit Sauerstoff besetzte sich vergrössert; 2. die Aktivierung des Sauerstoffs auf dem Platin ist ungenügend, weswegen noch eine Wärmeaktivierung des adsorbierten Sauerstoffs erforderlich ist; 3. es findet noch eine Veränderung der Oberfläche und eine Wärmeaktivierung des adsorbierten Sauerstoffs statt. — Wenn Fall 2 richtig wäre, so würden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen verhalten wie $e^{-\frac{Q}{RT}}$, wo Q diejenige ergänzende Aktivierungsenergie ist, welche zu der Aktivierung durch Adsorption hinzutreten muss. In Wirklichkeit ist dieses jedoch nicht der Fall. Es erweist sich, dass je grösser die Temperaturdifferenz, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen werden, desto geringer ist die berechnete Aktivierungswärme. Im ersten und dritten Falle wäre dieses eventuell zu erwarten. Es ist jedoch bei der relativen Unvollkommenheit der Versuche und der Berechnungen nicht möglich, festzustellen, welche von ihnen tatsächlich stattfindet.

Danach kann als erwiesen angesehen werden, dass die Reaktion als heterogene Katalyse am Platin stattfindet. Aber es mag noch einmal die Möglichkeit erörtert werden, dass sie doch im erwärmten Gasraum sich abspielt, aber nicht als normale Wärmereaktion, sondern so, dass Moleküle aktiven Sauerstoffs vom Platin ausgesandt werden, welche dann im Gasraum mit Quecksilber reagieren. Die Anzahl der ausgesandten Moleküle hängt von der Anzahl der adsorbierten Moleküle und der Temperatur ab, folglich wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs, des Quecksilbers und von der Temperatur dieselbe sein, wie bei Annahme der heterogenen Katalyse. Der sich losreissende aktive Sauerstoff kann voraussichtlich aus Atomen O oder Ozonmolekülen O_3 bestehen.

Der Reaktionsverlauf kann dann auf folgende Weise niedergeschrieben werden: $O + Hg = HgO'$, das Zeichen bei HgO weist auf einen grossen Vorrat an potentieller Energie hin, welcher gleich der Hälfte der Dissoziationswärme der Sauerstoffmolekel zusammen mit der Reaktionswärme ist. Ferner $HgO' + Hg = HgO + Hg'$, wobei Hg' das erregte Quecksilberatom ist. Das erregte Quecksilberatom muss dann bei seiner Rückkehr in den normalen Zustand eine Linie von 2537° Amp. ausstrahlen.

Es wurden Versuche gemacht, die Anwesenheit dieses Lichts durch Beobachtung eines Photostromes festzustellen, der von einer im Reaktionsraum befindlichen Platte ausging, aber es erwies sich, dass ein solcher nicht auftrat, eine Tatsache, die mit einer Genauigkeit bis zu 10^{-14} Amp. festgestellt wurde.

Wenn andererseits die Reaktion den Weg

$$1.\ O + O_2 = O_3 \qquad 2.\ O_3 + Hg = HgO + O_2$$

einschlagen sollte, oder wenn die erste Reaktion ohne die zweite vorhanden wäre, so müssten wir im Gerät Ozon haben und dies Ozon müsste sich auch ohne Anwesenheit von Quecksilber im Gerät bilden. Um das Auftreten des letzteren festzustellen, wird das ganze Gerät in flüssige Luft getaucht, in die Zusatzröhre wird eine Lösung für eine Jodstärkereaktion auf Ozon eingegossen, dieser wird darauf eingefroren; in das Gerät wird Sauerstoff eingeführt und der Platinstreifen im Laufe mehrerer Stunden geglüht. Darauf wurde der Fortsatz mit der Lösung abgeschnitten und die Reaktion auf Ozon vorgenommen. Keine Spuren von Ozon waren zu bemerken, obgleich nicht nur eine wahrnehmbare Jodstärkereaktion zu erwarten war, sondern auch eine bemerkliche Senkung des Drucks, welche ebenfalls beobachtet werden konnte.

Aus diesen Versuchen kann augenscheinlich der Schluss gezogen werden, dass die Reaktion nicht im Raume, sondern auf der Oberfläche stattfindet. Auf dem Teil der Platinoberfläche, welche von Quecksilber frei ist, wird der Sauerstoff adsorbiert. Bei der Adsorption wird der Sauerstoff aktiviert. Die Bildung von Quecksilberoxyd geht auf der Platinoberfläche vor sich, und das sich bildende Quecksilberoxyd entfernt sich von der Oberfläche und setzt sich an den Wänden des Geräts an.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Oxydation von Quecksilberdampf in Gegenwart von glühendem Platin ist untersucht worden. Es erweist sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs kaum abhängt, sich bei Druckerhöhung des Quecksilbers verringert und bei Temperaturerhöhung des Platins anwächst.

Dieser Verlauf der Reaktion kann erklärt werden durch die Annahme, dass die Reaktion eine katalytische ist, und dass der Sauerstoff bei Adsorption auf der von Quecksilber freien Oberfläche von Platin aktiviert wird.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgen-Institut.

Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen.

Von

A. Eucken.

(Mit 2 Figuren.)

(Eingegangen am 22. 10. 1928.)

Aus der DEBYEschen Theorie der starken Elektrolyte ergibt sich zwanglos eine einfache Deutung des eigentümlichen Ladungswechsels kolloider Teilchen, während die bisherigen Erklärungen dieser Erscheinung zum Teil komplizierterer Hilfsannahmen (z. B. der einer selektiven Adsorption der Ionen) bedürfen und daher nicht restlos zu befriedigen vermögen.

Es sei daran erinnert, dass der Kernpunkt der DEBYEschen Elektrolyttheorie auf der Annahme beruht, dass ein Ion von einer entgegengesetzt geladenen Ionenatmosphäre umgeben ist. Charakteristisch für die mittlere Dichte der Ionenatmosphäre ist, dass dieselbe bei wachsender Gesamtkonzentration des Elektrolyten umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Konzentration abnimmt, ferner, dass mehrwertige Ionen auf die Verkleinerung einen sehr viel grösseren Einfluss ausüben als einwertige.

Man kann nun die DEBYEsche Ionenatmosphäre durchaus mit der elektrischen Doppelschicht in Parallele stellen, welche sich an der Grenzfläche fest—flüssig, z. B. auf der Oberfläche kleiner kolloid gelöster Teilchen ausbildet. Auch hier sinkt die mittlere räumliche Ladungsdichte, ebenso wie bei der Ionenatmosphäre, um ein einzelnes Ion nicht diskontinuierlich auf den Wert Null ab, sondern allmählich, wenn auch innerhalb kleiner Dimensionen[1]). Während aber bei der Wanderung eines einzelnen Ions der Geschwindigkeitssprung hauptsächlich zwischen dem Ion und dem Schwerpunkt der Ionenatmosphäre liegt, befindet er sich bei der Bewegung grösserer Teilchen erheblich weiter aussen. Die Verhältnisse werden veranschaulicht durch Fig. 1, auf welcher die ausgezogene Kurve die mittlere räumliche Ladungsdichte ϱ_e als Funktion des Abstands von der Grenzfläche darstellt. Hier möge sich der Geschwindigkeitssprung Teilchen—Flüssigkeit etwa in der Gegend der Linie AB befinden, dann besitzt das Teilchen gegen-

[1]) Hierauf wies wohl als erster GOUY [J. de phys. (4) **9**, 457. 1910] durch seine Hypothese der „diffusen Doppelschicht" hin.

über der Flüssigkeit nur einen relativ kleinen wirksamen Ladungsüberschuss Δe, welcher durch die Fläche $A'DC$ dargestellt wird, da die gesamten von der ausgezogenen Kurve und der Abszissenachse rechts und links eingeschlossenen Flächenstücke einander gleich sein müssen. Der Verlauf des Ladungsüberschusses Δe des gesamten beweglichen Systems (einschliesslich der an ihr haftenden Flüssigkeitsschicht) wird durch die gestrichelte Kurve (— — —) dargestellt. Verstärkt man die Elektrolytkonzentration, so wird nach DEBYE, wie es die feingestrichelten Kurven (··· und - - - -) andeuten, die Ionenatmosphäre zusammengedrückt, während die Lage der Linie AB im allgemeinen erhalten bleibt. Infolgedessen sinkt die wirksame Ladung Δe bzw. das mit dieser im engsten Zusammenhang stehende sogenannte elektrokinetische Potential ζ, und kann bei genügend hohen Elektrolytkonzentrationen praktisch den Wert Null erreichen[1]).

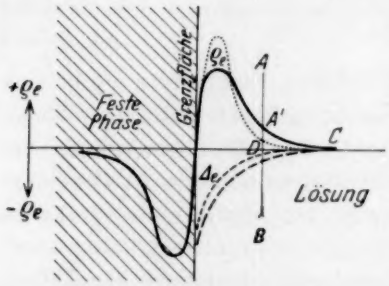


Fig. 1.

Um indessen den häufig beobachteten Vorzeichenwechsel der wirksamen Ladung, bzw. des elektrokinetischen Potentials verstehen zu können, bedarf es noch einer Verfeinerung der voranstehenden Betrachtung. In Wirklichkeit wird die Dichte des Ladungsüberschusses nicht völlig gleichmässig nach dem Innern der Lösung zu abklingen; wenn z. B. die äussere Belegung der Doppelschicht an der Grenzfläche positiv ist, wird sich in einiger Entfernung negative Elektrizität anhäufen; diese wird wieder in noch grösserer Entfernung einen kleinen Überschuss an positiver Elektrizität hervorrufen usw. Die Verhältnisse werden veranschaulicht durch Fig. 2a[2]). Zeichnet man wieder, wie auf Fig. 1, den Überschuss der elektrischen Dichte $\pm\varrho_e$ als Funktion des Abstands von der Grenzfläche auf, so gelangt man zu Fig. 2b, bei der ϱ_e einen wellenförmigen Verlauf zeigt, doch muss selbstverständlich auch hier der gesamte von der Kurve ϱ_e und der Abszissenachse einge-

[1]) Bis hierher wurde der oben skizzierte Gedankengang kürzlich bereits von H. MULLAR (Kolloidchem. Beih. **26**, 257. 1928) nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ (durch Entwicklung der entsprechenden Formeln und eine Prüfung derselben an geeignetem Beobachtungsmaterial) verfolgt. [2]) Auf derselben ist nur der jeweilige Überschuss der positiven bzw. negativen Ladungen dargestellt.

schlossene Flächeninhalt wieder gleich dem der entsprechenden Kurve in der festen Phase sein. Weiterhin ist in der Figur als gestrichelte Kurve der Überschuss der Gesamtelektrizität Δe gezeichnet vom

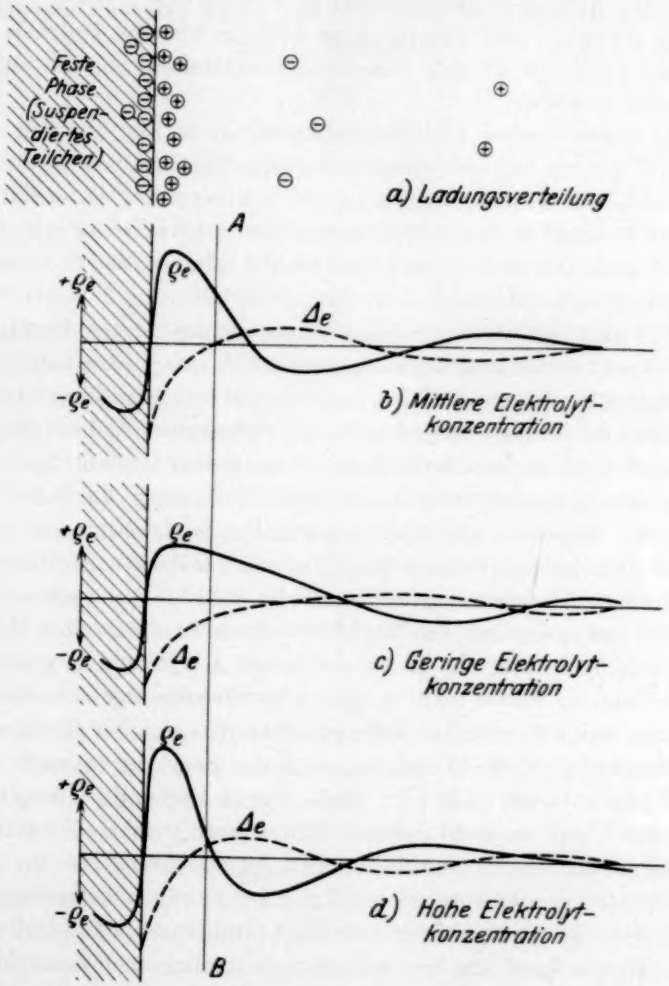


Fig. 2.

Innern des Teilchens an gerechnet bis zu einem bestimmten Punkt x der Abszissenachse. Man erkennt, dass nunmehr Δe und damit auch ζ sein Vorzeichen mehrere Male wechselt. Das ganze Kurvenbild wird nun entsprechend den vorangehenden Überlegungen um so mehr zu-

sammengedrängt, je höher die Elektrolytkonzentration ist. Es sei angenommen, die Schicht, in welcher sich das Teilchen gegen die Flüssigkeit verschiebt, liege wieder bei der Linie AB. Beginnt man bei einer sehr verdünnten Elektrolytlösung, so besitzt das gesamte Aggregat, wie Fig. 2c zeigt, eine gleichsinnige Ladung wie das Teilchen selbst; man hat somit im Prinzip dieselben Verhältnisse, wie sie auf Fig. 1 angenommen wurden.

Bei etwas höherer Elektrolytkonzentration (Fig. 2b) fällt die Gerade AB gerade auf den Punkt $\Delta e = 0$. Die Teilchen besitzen hier keine wirksame Ladung und kein elektrokinetisches Potential gegenüber der Lösung, so dass sie nicht mehr im elektrischen Felde wandern und sich zusammenballen und ausflocken. Eine weitere Steigerung der Elektrolytkonzentration hat zur Folge, dass Δe und ζ positiv werden (Fig. 2d) und das Teilchen daher in entgegengesetzter Richtung wie zuvor wandert. Schliesslich kann man durch einen noch höheren Elektrolytzusatz erreichen, dass der Punkt $\varrho_e = 0$ bis an die Linie AB herangeschoben wird: das elektrokinetische Potential wird hier ein zweites Mal gleich Null, so dass die Suspension wiederum auszuflocken vermag. Bis hierher entspricht die theoretische Erwartung durchaus den an zahlreichen kolloiden Lösungen angestellten Beobachtungen, vor allem wird auf Grund der Debyeschen Theorie verstärkte Einflüsse mehrwertiger Ionen (sogenannte Schulzesche Regel) ohne weiteres erklärt. Sollte es gelingen, den Punkt, bei welchen Δe ein zweites Mal gleich null wird, noch über die Linie AB nach dem festen Körper hin zu verschieben, so würde man in ein neues Stabilitätsgebiet der Lösung eintreten, bei welchem die Teilchen wieder in gleicher Richtung wandern wie anfangs, doch scheint es in der Regel nicht mehr möglich zu sein, dasselbe zu realisieren, da der übrigbleibende Überschuss Δe, wie es die Figur andeutet, immer kleiner wird, und daher schliesslich nicht mehr ausreicht, um die Teilchen gegeneinander stabil zu halten.

Dass durch die voranstehenden Überlegungen keineswegs sämtliche Ionenwirkungen auf kolloide Teilchen, die zum Teil individueller Natur sind, erfasst werden, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Z. B. dürfte der besondere Einfluss, den die OH- und H-Ionen auf das elektrokinetische Potential zahlreicher hydrophiler Kolloide, insbesondere der Eiweissstoffe ausüben, in hohem Masse von deren emphoteren Charakter abhängen.

Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes.

Bemerkungen zu einer unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung von A. Eucken[1]).

Von

E. Grüneisen.

(Eingegangen am 23. 10. 28.)

Zu dem in der Überschrift genannten sehr beachtenswerten Aufsatz von A. Eucken habe ich an anderem Orte ausführlich Stellung genommen[2]). Hier möchte ich nur zwei Bemerkungen machen, die meines Erachtens notwendig sind, um falsche Eindrücke zu verhüten, die bei der Lektüre des Euckenschen Aufsatzes entstehen könnten.

Die eine Bemerkung bezieht sich auf Euckens Äusserungen über das Gesetz der isothermen Geraden. Dessen Genauigkeit ist nach Herrn Eucken nur „relativ bescheiden", die Beobachtungen lassen sich nach seinen Tabellen „namentlich beim Kupfer nur wenig genau wiedergeben", jenes Gesetz sei „offenbar nur als eine Näherungsformel anzusprechen". In der Tat fällt bei der Betrachtung der Euckenschen Tabellen sofort auf, dass die in den Spalten mit der Überschrift „Berechnung nach Grüneisen und Goens" angegebenen λ_{ber} sehr viel schlechter mit den λ_{beob} übereinstimmen, als die von Eucken auf einem neuen Wege ausgewerteten λ_{ber}.

Hierzu ist zu sagen, dass die von Herrn Eucken unter der Überschrift „Berechnung nach Grüneisen und Goens" mitgeteilten λ_{ber} keineswegs die nach dem Gesetz der isothermen Geraden wahrscheinlichsten sind. Herr Eucken hat nämlich, wie er mir freundlichst schrieb, die betreffenden λ_{ber} den Tabellen entnommen, welche ich früher[3]) mitgeteilt habe. Nun handelte es sich dort aber nicht so sehr um den Nachweis, dass die lineare Beziehung gültig sei, als vielmehr darum, ob weitere Zusatzannahmen, die sich auf die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur bezogen, zu Recht bestünden. Es wurde dort eine einfache Formel geprüft, welche zwar das Gesetz der isothermen Geraden als Spezialfall umfasst, aber nicht

[1]) A. Eucken, Z. physikal. Chem. **134**, 220. 1928. [2]) E. Grüneisen, Z. Physik, im Druck. [3]) Z. Physik **46**, 154ff. 1927.

nur für eine Temperatur, sondern für jede beliebige Temperatur den Wärmewiderstand darstellen sollte. Dieser erhöhten Anforderung entsprechend fiel naturgemäss die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung sehr viel schlechter aus, als wenn man nur die Gültigkeit der isothermen Geraden geprüft hätte. Da letzteres bisher nur graphisch[1]) geschehen ist, was aber wohl nicht überzeugend genug gewirkt hat, so sei es gestattet, die zahlenmässige Prüfung in den folgenden Tabellen 1 bis 3 für Kupfer, Gold und Aluminium nachzuholen.

Tabelle 1. Kupfer.

$$\frac{1}{\lambda_{21\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}0096 + \frac{\varrho}{2{\cdot}22\cdot10^{-8}\cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}060 + \frac{\varrho}{2{\cdot}35\cdot10^{-8}\cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21\cdot2^\circ}$ abs		$\lambda_{83\cdot2^\circ}$ abs	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Cu 2	79	(88)	5·57	(5·57)
„ 2b	74	88	5·56	5·57
„ 4a	54·9	57·0	5·49	5·39
„ 3	53·8	54·3	5·49	5·49
„ 4	49·5	49·4	5·49	5·39
„ 4b	46·3	46·3	5·40	5·30
„ 6b	27·8	25·7	5·38	5·35
„ 7a	26·3	27·4	5·35	5·32
„ 6a	26·0	25·3	5·35	5·28
„ 2a	24·9	24·1	5·23	5·21
„ 6c	20·6	20·4	5·23	5·25
„ 6	19·1	19·0	5·21	5·14
„ 9	11·1	11·4	4·97	5·02
„ 10a	6·33	6·19	4·08	4·06
„ 10	3·48	3·57	3·57	3·57

Tabelle 2. Gold.

$$\frac{1}{\lambda_{21\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}033 + \frac{\varrho}{2{\cdot}2\cdot10^{-8}\cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}089 + \frac{\varrho}{2{\cdot}8\cdot10^{-8}\cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21\cdot2^\circ}$ abs		$\lambda_{83\cdot2^\circ}$ abs	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Au 12	15·8	15·7	3·36	3·32
„ 13	15·5	15·5	3·34	3·32
„ 14	14·8	15·4	3·34	3·37
„ II	4·26	4·16	2·98	2·96
„ IIa	3·51	3·53	2·89	2·90

[1]) E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik **44**, 615. 1927.

Tabelle 3. Aluminium.

$$\frac{1}{\lambda_{21\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}0105 + \frac{\varrho}{2{\cdot}24\cdot10^{-8}\cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83\cdot2^\circ}} = 0{\cdot}122 + \frac{\varrho}{2{\cdot}22\cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21\cdot2^\circ\,\mathrm{abs}}$		$\lambda_{83\cdot2^\circ\,\mathrm{abs}}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Al 1	20·0	20·0	3·47	3·46
„ 3	11·8	11·9	3·39	3·45
„ 100	2·92	2·93	2·70	2·67
„ 101	2·12	2·13	2·46	2·45
„ 21	1·376	1·37	2·08	2·08

Im Kopf der Tabellen stehen die Gleichungen der isothermen Geraden für die beiden Temperaturen 21·2° und 83·2° abs., λ ist das Wärmeleitvermögen, ϱ der spezifische elektrische Widerstand der Metallprobe[1]). Das lineare Gesetz stimmt hiernach fast durchweg ausgezeichnet, zum Teil sogar besser, als die mit mehr Konstanten arbeitenden neuen Formeln von Eucken (vgl. etwa dessen Tabelle 4, Aluminium). Nur für das reinste Kupfer, *Cu* 2 und *Cu* 2b, besteht bei 21·2° abs. eine Unstimmigkeit zwischen Rechnung und Beobachtung, in der man wohl eine deutliche Abweichung von dem Gesetz der isothermen Geraden sehen muss. Auf die Möglichkeiten ihrer Erklärung bin ich an der oben erwähnten Stelle[2]) eingegangen. Entscheidendes wird sich erst sagen lassen, wenn das Versuchsmaterial bei tiefsten Temperaturen reichlicher zur Verfügung steht. Denn dass gerade beim reinsten Kupfer, nicht aber bei dem ebenso reinen Gold 12 die Unstimmigkeit auftritt, dürfte wohl mit dem höheren Debyeschen Θ des Kupfers zusammenhängen.

Meine zweite Bemerkung bezieht sich auf die Deutung, die Herr Eucken der so einfachen linearen Gesetzmässigkeit zu geben versucht hat, und zwar nur auf den ersten Deutungsversuch, den Herr Eucken selbst für unzureichend erklärt hat. In der Bezeichnungsweise schliesse ich mich Herrn Eucken an, mit dem Unterschiede, dass ich unter $[\varrho]$ den spezifischen elektrischen Widerstand eines ideal reinen Metallkristalls verstehe, unter ϱ den einer beliebigen Probe.

Eucken hat zunächst versucht, die Gleichung der isothermen Geraden

$$w = A' + \frac{\varrho}{ZT} = A' + \frac{[\varrho]}{ZT} + \frac{\zeta}{ZT} \qquad (1)$$

[1]) Vgl. E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik **44**, 615. 1927. [2]) E. Grüneisen, Z. Physik, im Druck.

allein durch die Annahme zu deuten, dass das Wärmeleitvermögen sich additiv aus dem Isolatorleitvermögen λ_i und dem metallischen Leitvermögen λ_m zusammensetze, dass also

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_m; \quad \frac{1}{w} = \frac{1}{w_i} + \frac{1}{w_m}; \quad w = \frac{w_i}{1 + \frac{w_i}{w_m}} \tag{2}$$

sei. Da w_i bei Isolatoren mit steigender Verunreinigung und Deformation des Kristalls nach EUCKEN wächst, und da andererseits beim Metall der Zusatzwiderstand ζ ein Mass von Verunreinigung und Deformation ist, wurde die weitere Annahme zugefügt:

$$w_i = A + B\zeta, \tag{3}$$

wo A und B bei gegebener Temperatur und Metallsorte Konstanten sind. Durch Kombination von (2) und (3) ergibt sich in der Tat eine Gleichung

$$w = \frac{A + B\zeta}{1 + \frac{w_i}{w_m}}, \tag{4}$$

die mit (1) identifiziert werden könnte, wenn sowohl

$$\frac{A}{1 + \frac{w_i}{w_m}} = A' + \frac{[\varrho]}{ZT} \tag{5}$$

wie auch

$$\frac{B}{1 + \frac{w_i}{w_m}} = \frac{1}{ZT} \tag{6}$$

bei gegebener Temperatur für alle Proben des gleichen Metalls konstant wären. Da A und B schon diese Bedingung erfüllen sollen, müsste auch $\frac{w_i}{w_m}$ bei gegebener Temperatur für alle Proben eines Metalls konstant sein.

Gegen diese Folgerung EUCKENS ist gewiss nichts zu sagen, sofern seine Voraussetzungen als richtig angenommen werden. Indessen muss ein Irrtum vorliegen, wenn Herr EUCKEN aus dem Verlauf einer isothermen Geraden, sagen wir bei der Temperatur T, die drei Konstanten A, B und $\frac{w_i}{w_m}$ in seinen Tabellen 1 bis 4 berechnet hat. Denn offenbar können nur die zwei durch die linken Seiten von Gleichung (5)

und (6) gegebenen Konstanten gefunden werden. Das Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$ bleibt völlig unbestimmt. Je nach seiner Wahl ändern die Konstanten A und B ihre Werte. Es kann also ohne neue Annahmen über das Grössenverhältnis des Isolatorleitvermögens zum metallischen Leitvermögen nichts ausgesagt werden, wenn ausschliesslich die Gleichungen (1), (2) und (3) zugrunde gelegt werden. Die von Herrn EUCKEN in den Spalten „Berechnungen nach GRÜNEISEN und GOENS" mitgeteilten Zahlen für $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ sind also ohne Bedeutung.

Dagegen stützen sich die weiteren Deutungsversuche EUCKENS auf neue Annahmen und führen infolgedessen in den Spalten „Neue Auswertung" auch zu eindeutig bestimmten Werten von $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$.

Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III."

Von

M. Polanyi und **G. Schay.**

(Eingegangen am 20. 10. 1928.)

1. Auf S. 37 dieser Arbeit ist der N_2-Druck, bei dem die Natriumfluorescenz auf die Hälfte ausgelöscht wird, statt mit 1·5 mm[1]) mit 20 mm angegeben. Führt man die richtige Zahl ein, so ergibt sich, dass bereits bei den mittleren Drucken die Auslöschung der angeregten *Na*-Atome durch Zusammenstösse mit N_2-Molekülen wesentlich ins Gewicht fällt (etwa die Hälfte der gefundenen Auslöschung wäre auf diesen Vorgang zurückzuführen). Dieses Ergebnis würde zwar keinen grossen Einfluss auf die schliesslich gewonnenen Querschnittsverhältnisse $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ haben (da für diese nur die Anfangsneigung der Auslöschungsfunktion massgebend ist), doch wäre es mit dem gefundenen geradlinigen Verlauf der Auslöschungsfunktion gänzlich unvereinbar. Zur Lösung des Widerspruchs bleibt nur die Annahme übrig, dass unsere Schätzung der Reabsorptionszahl zu hoch ist, entweder dadurch, dass die Natriumdrucke etwas kleiner sind als angenommen, oder, was wahrscheinlicher ist, dass die bei der Chemilumineszenz emittierte *D*-Linie nicht die normale Dopplerbreite hat, sondern etwas breiter ist und daher weniger stark absorbiert wird. An den Schlussfolgerungen, die wir gezogen haben, ändert sich also nichts.

2. Ein weiterer Fehler ist uns bei der Berechnung des molekularen Anteils des Natriumdampfes unterlaufen. Bei einem Druck von 5·7 Bar beträgt dieser Anteil unter Zugrundelegung der von uns auf S. 43 ermittelten Dissoziationskonstante $2 \cdot 10^{-3}$. Also bei einem Strom von $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec gehen $4 \cdot 10^{-9}$ Mole Na_2/sec durch den Rohrquerschnitt. Die Anzahl der Lichtquanten, die hiernach im Höchstfalle emittiert werden können, ergibt sich durch Multiplikation von $4 \cdot 10^{-9}$ mit der Lohschmidtschen Zahl zu $2{\cdot}3 \cdot 10^{15}$.

Unsere Behauptung (S. 44), dass die gefundene Zahl von $7{\cdot}2 \cdot 10^{13}$ emittierter Quanten durch die Umsetzung von Na_2 erklärt werden kann, gilt daher a fortiori.

---

[1]) Mannkopf, Z. Physik **36**, 315, 1926.